



Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan koulutusohjelma

Jenni Merjankari

KOLMIFAASIREAKTIOIDEN KINETIIKKAKOKEIDEN METODIIKKA

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 12.05.2015.**

Valvoja

Professori Juha Lehtonen

Ohjaaja

Lehtori, TkT Esa Toukoniitty

Tekijä Jenni Merjankari

Työn nimi Kolmifaasireaktioiden kinetiikkakokeiden metodiikkaa

Laitos Biotekniikan ja kemian tekniikan laitos

Professori Teknillinen kemia

Professuurikoodi Kem-40

Työn valvoja Juha Lehtonen

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Esa Toukoniitty

Päivämäärä 12.05.2015

Sivumäärä 79

Kieli suomi

Tiivistelmä

Tässä työssä keskitytään tutkimaan kolmifaasisysteemissä tapahtuvaa katalyyttistä hydrausta ja hydrausreaktioiden kinetiikkaa. Hydrauksen osalta tarkastellaan erityisesti hiili-hiili- kaksoisidosten ja hiili-happi- kaksoisidosten sekä aromaattisten ketonien selektiivistä hydrausta heterogeenisellä katalyytillä. Varsinkin aromaattisten ketonien hydraus on merkittävä reaktio lääketeollisuudessa ja hienokemikaalien valmistuksessa.

Kirjallisuusosa käsittelee myös hydrausreaktiossa käytettäviä katalyyttejä, valmistusta ja karakterisointia sekä reaktioissa käytettäviä reaktoreita. Näiden lisäksi tarkastellaan teoriassa kolmi-faasireaktioiden kinetiikkaa.

Tutkimusosassa suoritettiin laaja kinetiikkakokeiden sarja asetofenonin selektiiviselle hydraukselle kaupallisella Pd/C – katalyytillä panosreaktorissa. Liuottimena reaktioissa käytettiin etanolia. Eri reaktioparametrien, kuten katalyytin määrän, lähtöaineen konsentraation, lämpötilan sekä vedyn paineen vaikutusta hydrausreaktion nopeuteen tutkittiin. Ulkoisen aineensiirron vaikutusta asetofenonin hydrausreaktiossa tutkittiin suorittamalla kokeita katalyytin eri määriillä ja sekoitusnopeuksilla. Hydrauskokeissa katalyyttinä käytettiin hienojakoista katalyyttiä, jonka seurauksena aineensiirtoa tutkittaessa ei huokosdiffusion vaikutusta tarvinnut ottaa huomioon.

Asetofenoni on yksikertainen molekyyli, joka koostuu karbonyyli- ja fenyyliryhmästä. Tutkimuksessa huomattiin palladiumkatalysoidun hydrausreaktion olevan hyvin selektiivinen ketonin pelkistymiselle fenyylietanoliksi ja edelleen etyylibentseeniksi. Pieniä määriä (<5 %) myös muita tuotteita havaittiin mutta näitä ei pystytty määrittämään tarkemmin GC-MS:llä.

Hydrausreaktion nopeuden todettiin olevan riippuvainen lähtöaineen ja vedyn konsentraatiosta sekä katalyytin määrästä. Lämpötilalla todettiin olevan vaikutus hydrausreaktioon. Kuitenkin lämpötilakokeiden avulla määritetty alhainen näennäisen aktivoitumisenergian arvo (10 kJ mol⁻¹) viittaisi aineensiirron rajoittavan reaktiota korkeimmilla lähtöaineen konsentraatioilla ja korkeimmissa lämpötiloissa.

Avainsanat Hydraus, selektiivinen hydraus, asetofenoni, palladium, kolmifaasireaktio, reaktiokinetiikka

Author Jenni Merjankari		
Title of thesis Methodology of reaction kinetics in three-phase system		
Department Biotechnology and Chemical Technology		
Professorship Industrial Chemistry	Code of professorship	Kem-40
Thesis supervisor Juha Lehtonen		
Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Esa Toukoniitty		
Date 12.05.2015	Number of pages 79	Language Finnish

Abstract

The main focus of the thesis is on catalytic three-phase hydrogenation and reaction kinetics. Selective hydrogenation of the carbon-carbon- and carbon-oxygen- doublebonds as well as the hydrogenation of the aromatic ketones are investigated. Hydrogenation of the aromatic ketones is significant reaction in the field of pharmaceutical industry and fine chemical production.

The literature review discusses the typical catalysts used in hydrogenation reactions, catalysts production and characterication and hydrogenation reactors. The theory of the three-phase reaction kinetics has been presented as well.

Selective hydrogenation of acetophenone was studied over commercial Pd/C –catalyst in a batch reactor using ethanol as solvent. The effect of the catalyst amount, stirring rate, initial acetophenone concentration, temperature and hydrogen pressure were studied. The effect of external mass transfer limitations was investigated by varying catalyst amounts and stirring speed. The commercial catalyst was used as fine powder and therefore the presence of internal diffusion limitations could be excluded. Progress of the reaction was followed by taking small liquid samples at different time intervals and analysed with GC-FID.

Acetophenone is a rather simple model molecule consisting of two different functional groups, phenyl and carbonyl group. The experimental work showed that the Pd/C catalysed acetophenone hydrogenation reaction is very selective towards reducing the carbonyl group to phenyl ethanol and ethyl benzene. Small amounts (< 5 %) of other products were detected, however, these could not be identified by GC-MS.

Reaction rate of acetophenone hydrogenation reaction was found to be dependent on initial concentration of the reactant, hydrogen pressure and amount of catalyst. The hydrogenation reaction was dependent on the temperature. However, the rather low apparent activation energy (10 kJ mol⁻¹) indicates that the mass transfer would limit the reactions with higher initial concentrations of the reactant and at higher temperatures.

Keywords Hydrogenation, selective hydrogenation, acetophenone, palladium, three-phase reaction, reaction kinetics

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön kemian laboratoriossa vuosien 2014–2015 aikana. Haluan kiittää lehtori TkT Esa Toukoniittyä mielenkiintoisesta aiheesta ja ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää kemian laboratorion henkilökuntaa käytännön avusta ja tuesta työn aikana.

Kiitos myös Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulusta valvojalleni professori Juha Lehtosella neuvoista ja ohjauksesta, jota olen saanut niin diplomityöni kohdalla.

Lopuksi haluan vielä kiittää perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua opintojeni aikana.

Jenni Merjankari

Helsingissä 12.5.2015

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 Yleisesti katalyyttisestä hydrauksesta	3
2.1 Homogeeninen katalyytti hydrauksessa	3
2.2 Heterogeeninen katalyytti hydrauksessa.....	5
2.3 Eri funktionaalisten ryhmien hydrauksesta ja niiden mekanismit.....	7
2.3.1 Hiili-happi kaksoissidosten hydraus	7
2.3.2 Hiili-hiili-kaksoissidosten sekä aromaattisen renkaan hydraus.....	9
2.3.3 Hiili-hiili-kolmoissidosten hydraus.....	11
2.3.4 Kemoselektiivinen hydraus	13
2.3.5 Enantioselektiivinen hydraus	14
2. 4 Hydrauksessa käytettävät katalyytit, niiden ominaisuudet ja karakterisointi.....	17
2.4.1 Katalyyttien valmistaminen	18
2.4.2 Katalyyttien karakterisointi	20
2.5 Kolmi-faasireaktioiden hydrauksessa käytettävät suuren mittakaavan reaktorit.....	23
2.5.1 Kiintopatjareaktorit	24
2.5.2 Suspensioreaktorit.....	25
3 Asetofenonin hydraus.....	27
3.1 Karbonyyliryhmän hydrautuminen	28
3.2 Aromaattisen renkaan hydrautuminen	30
3.3 Asetofenonin enantioselektiivinen hydraus heterogeenisella katalyytillä.....	32
4 Heterogeenisten kolmi-faasireaktioiden kinetiikka.....	34
4.1 Adsorptio heterogeenisessä katalyysissä.....	34

4.1.1 Langmuirin isotermi.....	35
4.1.2 Dissosiativinen adsorptio.....	36
4.1.3 Kilpaileva adsorption	37
4.2 Pintareaktion mekanismi	38
4.3 Hydrausreaktioiden kinetiikka	40
4.3.1 Aineensiirron vaikutus hydrausreaktiossa	40
4.3.2 Liuottimen vaikutus hydrausreaktiossa.....	42
4.3.3 Asetofenonin hydrausreaktion kinetiikka	43
5 Tutkimusosa	44
5. 1 Yleistä	44
5.2 Koejärjestelyt	46
5.2.1. Alkunopeuden määrittäminen	48
5.3 Esikokeet	49
5.3.1 Katalyytin määrän vaikutus reaktioon.....	49
5.3.2 Sekoitusnopeuden vaikutus	54
5.3.3 Aineensiirron vaikutus asetofenonin hydrauksessa	55
5.4 Lähtöaineen konsentraation vaikutus reaktioon	57
5.5 Lämpötilan vaikutus	62
5.6. Vedyn paineen vaikutus reaktioon	67
6 Yhteenveto.....	72
Lähdeluettelo	75

1 Johdanto

Hydrausta eli vedytystä voidaan pitää yhtenä tärkeimmistä katalyyttisistä menetelmistä synteettisessä orgaanisessa kemiassa niin laboratorio- kuin teollisuusmittakaavassa. Käytämme päivittäin hydrausreaktioilla valmistettuja tuotteita: lääkkeitä, vaatteita, elintarvikkeita ja polttoaineita, jotka antavat hyvän kuvan hydrausprosessin monipuolisuudesta. Useita eri funktionaalisia ryhmiä voidaan hydrata selektiivisesti ja korkea lähtöaineen konversio on mahdollista saavuttaa jo matalassa lämpötilassa ja paineessa. Heterogeeninen katalyytin käyttö hydrauksessa on hyvä vaihtoehto, koska se mahdollistaa katalyytin talteenoton ja uudelleen kierrätyksen takaisin prosessiin.

Aromaattisten ketonien hydraus heterogeenisellä katalyytillä on tärkeä reaktio lääketeollisuudessa ja hienokemikaalien valmistuksessa. Tutkimuksia kaasu- sekä nestefaasissa tapahtuvista aromaattisten ketonien hydrauksesta on raportoitu kirjallisuudessa paljon ja niissä katalyytteinä on käytetty jalometalleja kuten platinaa, rhodiumia, ruteenia ja palladiumia. Kiinnostava esimerkki aromaattisen ketonin hydrauksesta on asetofenonin hydraus heterogeenisellä katalyytillä.

Asetofenoni on yksi yksinkertaisimmista molekyyleistä, joka koostuu kahdesta eri funktionaalisesta ryhmästä: karbonyyliryhmästä ja fenyyli-ryhmästä. Vaikka kyseessä on yksinkertainen molekyyli, on sen hydrausreaktio kuitenkin monivaiheinen ja hyvin selektiivinen. Riippuen vallitsevista reaktio-olosuhteista ja käytetystä katalyytistä hydrautuu selektiivisesti joko karbonyyliryhmä tai fenyyli-ryhmä.

Karbonyyliryhmän selektiivisessä katalyyttisessä hydrauksessa tuotteeksi muodostuu sitä vastaavaa alkoholia, fenyylietanolia. Varsinkin palladium suosii karbonyyliryhmän hydrausta. Fenyylietanolia käytetään makuaineena elintarviketeollisuudessa sekä parfyymiteollisuuden lähtöaineena. Reaktion edetessä, muodostuu fenyylietanolin hydrogenolyysissä etyylibentseeniä, joka on tärkeä lähtöaine styreenin valmistuksessa.

Fenyyliryhmän hydrautumista suosii muun muassa platina-katalyytti korkeammassa reaktiolämpötilassa (80-160 °C). Tuotteeksi hydrausreaktiossa muodostuu sykloheksyylimetyyliketonia ja siitä edelleen sykloheksyylietanolia. Sykloheksyylietanolia käytetään polymeerien valmistuksessa.

Tämä diplomityön aihe käsittelee kolmifaasi -systeemissä tapahtuvaa katalyyttistä hydrausta. Työssä keskitytään erityisesti hiili-hiili-kaksoissidosten ja hiili-happi-kaksoissidosten hydraukseen, hydrausreaktiossa käytettäviin katalyytteihin ja reaktoreihin. Lisäksi tarkastellaan hydrausreaktion kinetiikkaa teoriassa.

Työn tutkimusosassa perehdytään asetofenonin selektiiviseen hydraukseen palladium-katalyytillä ja suoritetaan laaja kinetiikkakokeiden sarja. Samalla tutkitaan käytetyn laitteiston soveltuvuutta erityyppisiin hydrausreaktioihin.

2 Yleisesti katalyyttisestä hydrauksesta

Katalyyttiseksi hydraukseksi voidaan kutsua reaktiota, jossa vetyä lisätään katalyytin läsnä ollessa systeemissä oleviin π -sidoksiin, eli kaksois- ja kolmoissidoksiin. Yleisempiä hydrauksessa käytettäviä katalyyttejä ovat siirtymäalkuaineisiin kuuluvat metallit, kuten platina, palladium, rodium, ruteeni ja nikkeli. Heterogeenisen katalyytin metalli on adsorboituneena kiinteälle kantajalle, kuten esimerkiksi hiilen pinnalle. Jos kyseessä on homogeeninen katalyytti, on metalli systeemissä liukoisessa muodossa. [1, 2]

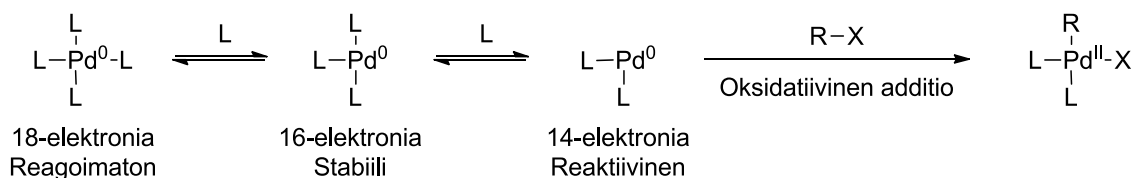
2.1 Homogeeninen katalyytti hydrauksessa

Katalyyttisessä hydrauksessa tyydyttymättömät lähtöaineet ja vety tulee saattaa kosketuksiin katalyytin aktiivisten kohtien kanssa. Katalyytin pinnalla olevat aktiiviset kohdat ovat paikkoja, jotka pystyvät muodostamaan koordinoivan sidoksen niihin adsorboituvien atomien tai molekyylien välille. [1, 3]

Aktiivisilla kohdilla olevien metalliatomien määrä riippuu katalyytin luonteesta. Homogeenisella katalyytillä on sen kullakin aktiivisella kohdalla vain yksi metalliatomi, joka voi muodostaa koordinatiivisen sidoksen reaktantin π -sidoksen sekä mahdollisesti yhden tai kahden vetyatomin välille. [1]

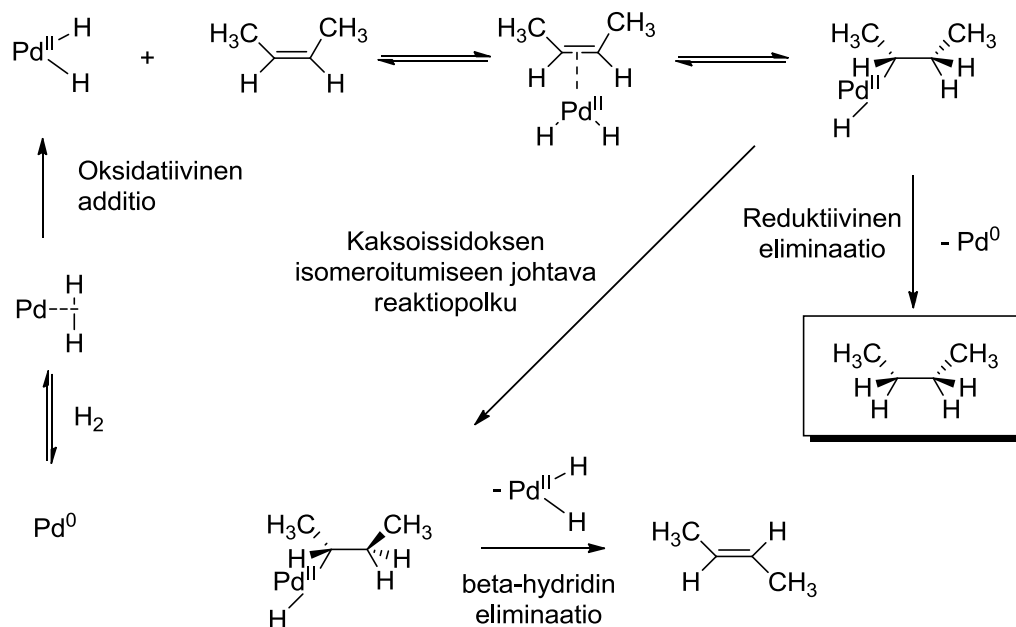
Jotta koordinatiivisen sidoksen muodostuminen olisi mahdollista, tulee katalyyttisesti aktiivisen metallikompleksin olla tyydyttymätön. Tämä tarkoittaa, että ainakin yksi labiili ligandi tulee olla läsnä. Ligandilla tarkoitetaan atomia, ionia tai funktionaalista ryhmää, joka luovuttaa yhden tai useampia elektroneja kompleksille, johon on kiinnittynyt. Kuvassa yksi on esitelty palladiummetallin ja siihen kiinnittyneiden ligandien välinen vuorovaikutus. Sen lähtötilanne voidaan selittää 18-elektronin säännöllä, jossa siirtymämetalli saavuttaa saman elektronikonfiguraation kuin jalokaasu, kun sillä on 18 elektronia uloimmalla energiatasolla. Poikkeuksena tähän on siirtymämetallit: titaani, zirkonium, nikkeli, palladium ja platina, jotka muodostavat stabiilin kompleksin jo 16 elektronilla. [4]

Kuvassa 1 esitetyn reaktion tuloksena palladiumkompleksin σ alkyylisidokset ovat hyvin reaktiivisia varsinkin hiili-hiili π sidoksia kohtaan.



Kuva 1. Ligandien ja palladiummetallin vuorovaikutus. [4]

Katalyyttinen hydrausreaktio noudattaa suurimmassa osassa tapauksista kuvan 2 kuvaamaa mallia, jossa on esitelty *cis*-2-buteenin hydraus monomeerisellä palladiumkatalyytillä. Reaktio alkaa jo kuvassa yksi esitetyllä tavalla. Vetymolekyylit kiinnittyvät metallisen palladiumin aktiivisiin kohtiin ja muodostavat sidoksen oksidatiivisen additioreaktion seurauksena. Tapahtuman johdosta palladiumin hapetusluku muuttuu nolasta kahteen. Tämä palladiumkompleksi muodostaa jälleen *cis*-2-buteenin π -sidoksen kanssa koordinaatiosidoksen, kaksoissidos hajoaa ja toinen vedyistä siirtyy hiileen. Samalla palladium muodostaa kovalenttisen sidoksen hiilen kanssa. Reduktiivisen eliminaation seurauksena myös toinen vedyistä siirtyy hiileen ja palladium-metalli vapautuu hapetusluvultaan nollan arvoisena. [1, 3]



Kuva 2. *cis*-2-Buteenin hydraus monomeerisella palladium katalyytillä. [1]

2.2 Heterogeeninen katalyytti hydrauksessa

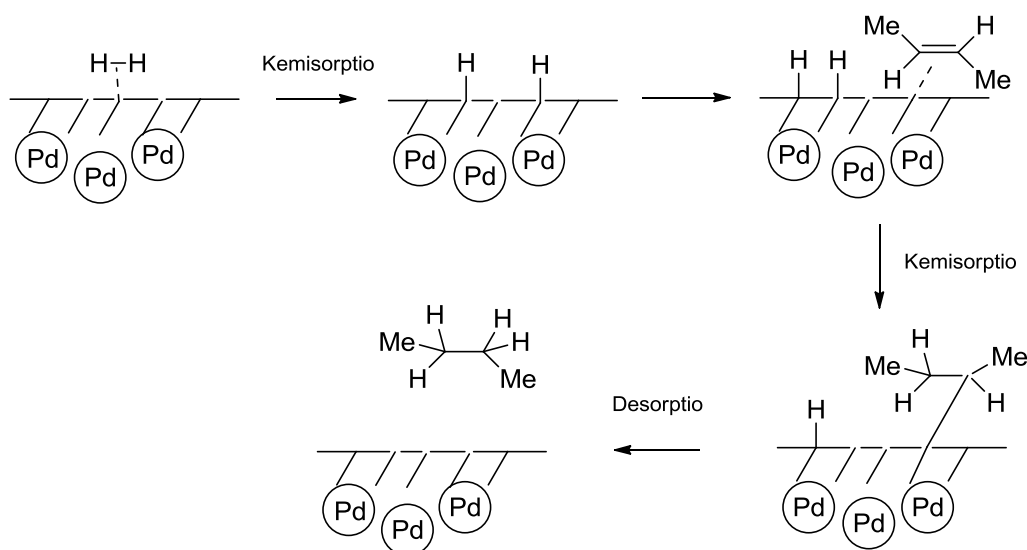
Puhuttaessa heterogeenisesta katalyytistä sen kukin aktiivinen kohta voi sisältää joukon metalliatomeja. Heterogeenisessa hydrausreaktiossa lähtöaineen ja katalyyttimetallin välille muodostuu kovalenttinen sidos. Tätä ilmiötä kutsutaan kemialliseksi adsorptioksi eli kemisorptioksi. [1,3]

Kolmifaasisysteemissä tapahtuvan hydrausreaktion alussa vety liukenee absorptio seurauksena nestefaasiin. Vetymolekyylit ja liuennut substraatti diffundoituvat nestefaasissa kiinteän kantajan pinnalle. Diffundoituminen jatkuu partikkelissa, jonka jälkeen vetymolekyyli ja substraatti koordinoituvat fysisorption eli fysikaalisen adsorption seurauksena metallin pinnalle. [4, 6]

Fysisorptiota tapahtuu van der Waals voimien eli dispersiovoimien johdosta. Nestefaasissa olevien vetymolekyylien ja substraatin sekä kiinteän pinnan välinen vuorovaikutus on heikko. Näin ollen vapaana olevien molekyylien ja kiinteän kantajan välille muodostuu vain koordinaatiosidos. [4]

Fysisorptiota seuraa kemisorptio, jossa kemiallisen reaktion seurauksena vetymolekyyli dissosioituu ja muodostaa kaksi kovalenttista sidosta metallin kanssa. Myös substraatin ja metallin välille, fysisorption seurauksena, muodostunut koordinaatiosidos muuttuu kovalenttiseksi sidokseksi kemisorptiosta johtuen. Hydrausreaktioiden jälkimmäisessä vaiheessa yksi vetyatomi siirtyy substraattiin pelkistysreaktion seurauksena ja samalla jäljelle jäänyt hiiliatomi muodostaa metallin kanssa kovalenttisen sidoksen. Desorptiossa vety siirtyy metallilta substraatin hiiliatomille ja samalla substraatin ja metallin muodostama kovalenttinen sidos hajoaa. Syntynyt tuote diffundoituu ulos partikkelista liuosfaasiin. [6]

Kuvassa 3 on esitetty yllä olevan kuvauksen mukainen mekanismi *cis*-2-buteenin hydraukselle palladium katalyytillä. Kuvassa näkyvät adsorption eri vaiheet, vetymolekyylien ja substraatin koordinaatiosidosten muuttuminen kovalenttisiksi sidoksiksi kemisorption vaikutuksesta sekä tuotteen irtoaminen metallin pinnalta. Heterogeenisesti katalysoitu hydrausreaktio myötäilee mekanistisesti homogeenisesti katalysoitua. Heterogeenisessä katalysissa metallikompleksin varaus voi kuitenkin jakaantua.[6]



Kuva 3. Heterogeenisesti katalysoitu hydrausreaktio *cis*-2-buteenille palladium katalyytillä. [6]

2.3 Eri funktionaalisten ryhmien hydrauksesta ja niiden mekanismit

2.3.1 Hiili-happi kaksoissidosten hydraus

Karbonyyliyhdisteiden katalyyttisessä hydrauksessa lopputuotteeksi saadaan lähtöainetta vastaava alkoholi. Reaktiot suoritetaan tyypillisesti miedoissa reaktioolosuhteissa ja niissä käytettävät katalyytit riippuvat hydrattavasta lähtöaineesta. Alifaattisten aldehydien ja ketonien hydrauksessa käytetään katalyyttinä happamalle kiinteälle kantajalle dispergoitua platinaa. Emäksisessä tai neutraalissa ympäristössä katalyytiksi soveltuvat rutenium tai rhodium. Myös perusmetalleja: nikkeliä, kuparia ja kobolttia voidaan käyttää katalyytteinä karbonyyliyhdisteiden hydrauksessa esimerkiksi Raney-tyyppisenä tai vaihtoehtoisesti sidottuna kiinteälle kantajalle. Käytetyt kantajat voivat olla esimerkiksi alumiinioksidi tai piioksidi. Perusmetalleilla tehdyissä hydrausreaktioissa vedyn paine on tyypillisesti korkeampi kuin jalometalleilla tehdyillä reaktioilla. [1, 7]

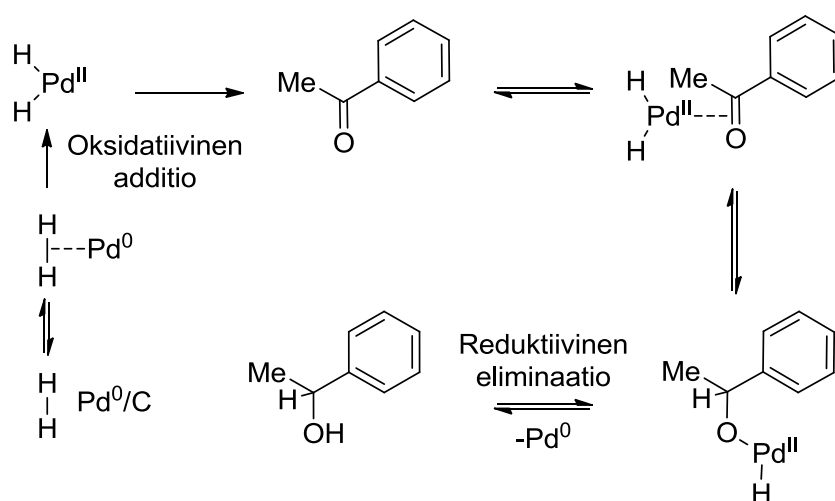
Promoottorien käyttö lisää katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä käytettäessä niin jalometalleja kuin perusmetallejakin. Positiivisesti varautuneet promoottorit kuten molybdeenin, kromin, tinan tai raudan Raney-nikkelin pinnalla lisäävät karbonyylin hydrausnopeutta. Metallipromoottorit toimivat Lewis happoina koordinoitumalla karbonyylin hapen vapaaseen elektronipariin ja siten vahvistavat π -sidoksen polarisaatiota. [7]

Aromaattisten aldehydien ja ketonien kohdalla katalyyttinä käytetään tyypillisesti palladiumia. Muita aromaattisten karbonyylien hydrauksessa käytettäviä katalyyttejä ovat nikkeli ja kupari. [7, 8]

Jos reaktiossa on aromaattisen ketonin tai aldehydin lisäksi läsnä olevana myös alifaattinen karbonyyli, palladiumkatalyytti suosii aromaattisen yhdisteen hydrausta. Palladiumia käytettäessä tulee ottaa huomioon myös mahdolliset sivureaktiot, kuten bentsyyllisen alkoholin hydrogenolyysi aromaattiseksi hiilivedyksi. Tämän tyyppiset

sivureaktiot pystytään minimoimaan suorittamalla hydraus mahdollisimman miedoissa reaktio-olosuhteissa käyttämällä neutraalia liuotinta tai inhibiittoria. [1, 7]

Kuvassa 4 on esitelty asetofenonin hydraus fenyylietanoliksi palladiumkatalyytillä. Palladium suosii karbonyyliryhmän selektiivistä hydraamista. Reaktion alussa vetyatomit kiinnittyvät metallisen palladiumin aktiivisiin kohtiin ja muodostavat sidoksen oksidatiivisen additioreaktion seurauksena. Tapahtuman johdosta palladiumin hapetusluku muuttuu nolasta kahteen. Syntynyt palladiumkompleksi muodostaa jälleen asetofenonin π -sidoksen kanssa koordinaatiosidoksen. Ketonin kaksoissidos hajoaa ja toinen vedyistä siirtyy viereiseen hiileen. Samalla palladium muodostaa kovalenttisen sidoksen happiatomin kanssa. Reduktiivisen eliminaation seurauksena myös toinen vedyistä siirtyy happiatomiin ja palladium-metalli vapautuu hapetusluvultaan nollan arvoisena. Sopivissa reaktio-olosuhteissa reaktio saattaa jatkua fenyylietanolin reagoidessa hydrogenolyysin seurauksena etyylibentseeniksi. [1, 8]

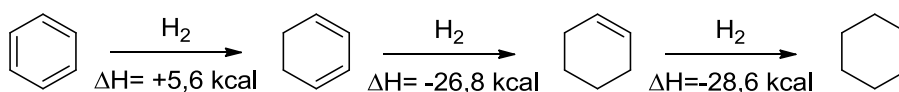


Kuva 4. Asetofenonin hydraus fenyylietanoliksi palladiumkatalyytillä.

2.3.2 Hiili-hiili-kaksoissidosten sekä aromaattisen renkaan hydraus

Hiili-hiili-kaksoissidokset ovat yleensä helposti hydrautuvia. Alkeeneja voidaan hydrata lähtöainetta vastaaviksi hiilivedyiksi alhaisella vedyn paineella ja huoneenlämpötilassa. Molekyylien steerinen vaikutus vaikuttaa niiden hydrausnopeuteen, jolloin reaktiot saattavat vaatia korkeampaa reaktiolämpötilaa ja painetta. Alkeenien hydrauksessa käytettäviä katalyyttejä ovat: platina, palladium, rodium, ruthenium ja nikkeli siten, että platina on katalyyteistä katalyyttisesti aktiivisin ja nikkeli heikoin. Palladiumkatalyyttiä ei tule käyttää jos halutaan välttää mahdollisen hydrogenolyyysin aiheuttaman sivutuotteen syntyminen. [1, 7]

Aromaattisia renkaita hydrataan pääsääntöisesti heterogeenisillä katalyyteillä vaikkakin joitain sovelluksia löytyy myös homogeenisille katalyyteille. Aromaattisen renkaan hydraus on tyypillisesti vaikeampaa kuin muiden funktionaalisten ryhmien hydraaminen, koska aromaattisen renkaan delokalisaation hajottaminen on endoterminen reaktio. Siksi hydraus vaatii korkean paineen ja lämpötilan. Tästä johtuen usein muut funktionaaliset ryhmät hydrautuvat ennen aromaattisen renkaan hydrautumista. Kuten kuvasta 5 nähdään on bentseenin hydrauksen ensimmäinen vaihe endoterminen ja seuraavat vaiheet eksotermisiä, mistä seuraa kokonaisreaktion eksotermisyys. [1, 7, 9, 10]

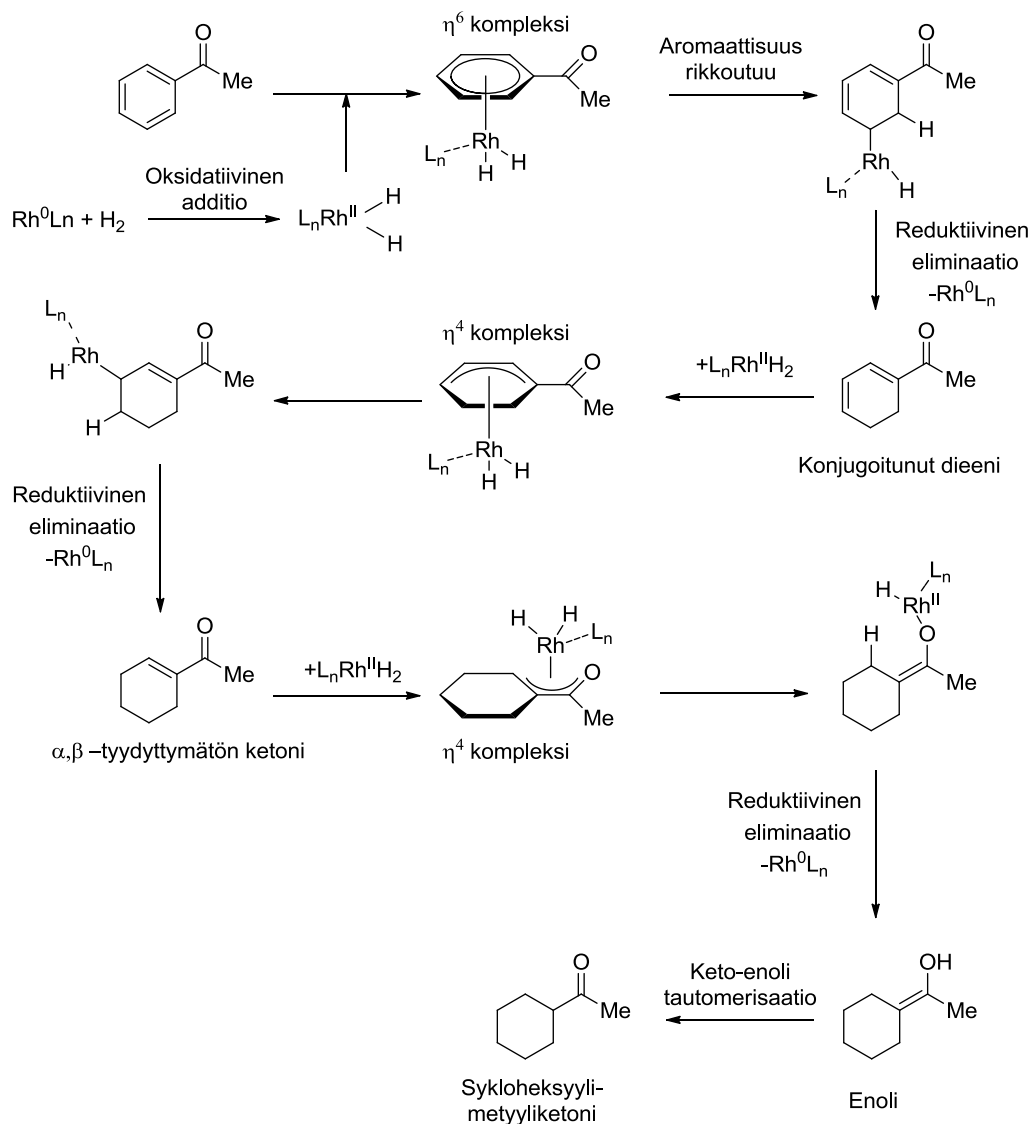


Kuva 5. Bentseenin hydrausvaiheet. [10]

Bentseenin hydrausreaktiossa sykloheksaaniksi käytettyjä katalyyttejä ovat kiinteällä kantajalla olevat: rodium, ruthenium, platina, nikkeli, palladium ja koboltti. Rodium on näistä aktiivisin. Myös metallisulfideja, kuten MoS_2 ja WS_2 , käytetään aromaattisten renkaiden hydrauksessa. [7, 9, 11]

Reaktio-olosuhteet riippuvat käytettävästä katalyytistä. Bentseenin hydrausreaktiot esimerkiksi Rh/C, Rh/Al₃O₂ ja PtO katalyyteillä tapahtuvat kohtalaisen matalissa reaktiolämpötiloissa ja vedyn paineessa (20-100 °C ja 1-4 bar), kun taas Ni/SiO₂ katalyytillä suoritettu hydraus vaatii korkeamman lämpötilan ja vedyn paineen (135 °C ja 160 bar). Fenoleiden hydraamiseen käytettäviä katalyyttejä ovat kiinteällä kantajalla ruthenium ja Raney-nikkeli, reaktiot vaativat korkean lämpötilan ja paineen (100 °C ja 130-150 bar). [7, 9, 11]

Kuvassa 5 on esitelty mahdollinen mekanismi asetofenonin selektiivisestä hydrauksesta sykloheksyylimetyyliketoniksi rhodiumkatalyytillä. Reaktio alkaa vetymolekyylien koordinoitumisella rhodiumkompleksin pinnalla, jonka seurauksena rhodiumin hapetusluku muuttuu nolasta kahteen. Asetofenonin aromaattinen osa muodostaa η^6 -kompleksin rhodiumin kanssa, rhodiumkompleksilta siirtyy vetyatomi hiileen ja täten aromaattisuus rikkoutuu. Reduktiivisen eliminaation seurauksena syntyy välituotteeksi konjugoitunut dieeni. Reaktio jatkuu siten, että rhodiumin ja reaktiossa syntyvien välituotteiden välille muodostuu η^4 -kompleksi kahdessa eri vaiheessa. Ensin ensimmäisen välituotteen, konjugoituneen dieenin ja rhodiumin välille ja reaktion jatkuessa α , β - tyydyttymättömän ketonin ja rhodiumin välille. Lopuksi reduktiivisen eliminaation seurauksena syntynyt enoli reagoi keto-enoli tautomerisaation seurauksena halutuksi lopputuotteeksi sykloheksyylimetyyliketoniksi. [4, 12, 13]



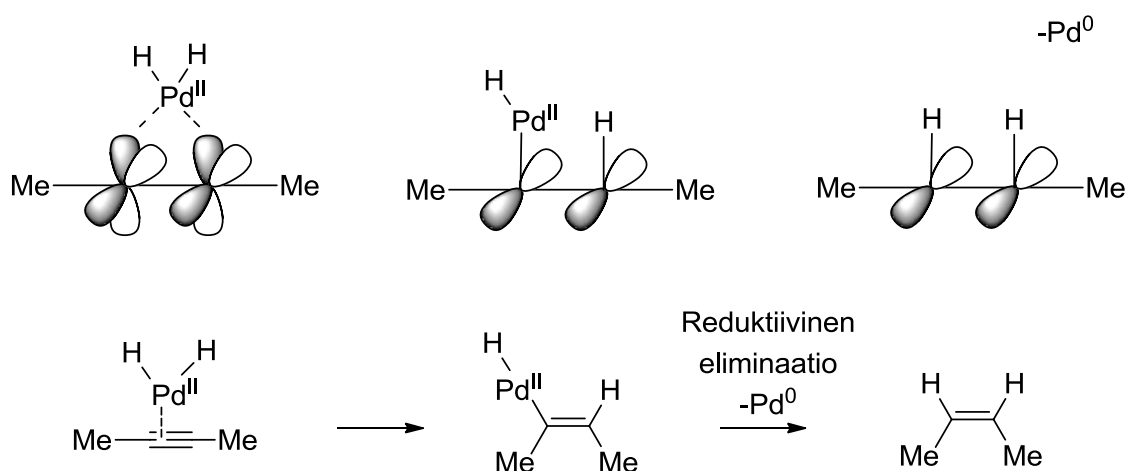
Kuva 6. Mahdollinen mekanismi asetofenonin selektiivisestä hydrauksesta sykloheksyylimetyyliketoniksi rhodiumkatalyytillä. [4, 12, 13]

2.3.3 Hiili-hiili-kolmoissidosten hydraus

Hiili-hiili-kolmoissidoksen hydraus voi tapahtua kahdella eri tavalla, alkyynit voidaan hydrata sopivissa reaktio-olosuhteissa osittaisella hydrauksella alkeeneiksi tai sitten jatkaa reaktiota alkaaneiksi asti. Osittaisesta hydrauksesta käytetään myös nimeä semi-hydraus, joka pelkistää kolmoissidoksen *cis*-alkeeniksi. [1, 7]

Osittainen hydraus on esitelty kuvassa 7, jossa 2-butyyni hydrataan palladium katalyytillä *cis*-2-buteeniksi. Kuvassa on reaktio kuvattuna niin orbitaalitasolla, kuin

myös perinteisenä mekanismina. Palladium lähestyy tason yläpuolelta hiili-hiili-kolmoissidoksen toiseen π -sidokseen ja koordinoituu siihen. Toiseen π -sidokseen ja σ -sidokseen ei tapahdu koordinoitumista niiden sijainnista johtuen. Yksi palladium kompleksilla olevista vedyistä siirtyy hiileen ja palladium muodostaa kovalenttisen sidoksen hiilen kanssa. Myös toinen vedyistä siirtyy hiileen ja palladium vapautuu nollan arvoisena reduktiivisen eliminaation seurauksena. Vedyt ”painavat” metyyliryhmät alas ja näin muodostuu tuote *cis*-2-buteeni. [1, 7, 14]



Kuva 7. 2-butyynin hydraus *cis*-2-buteeniksi. [14]

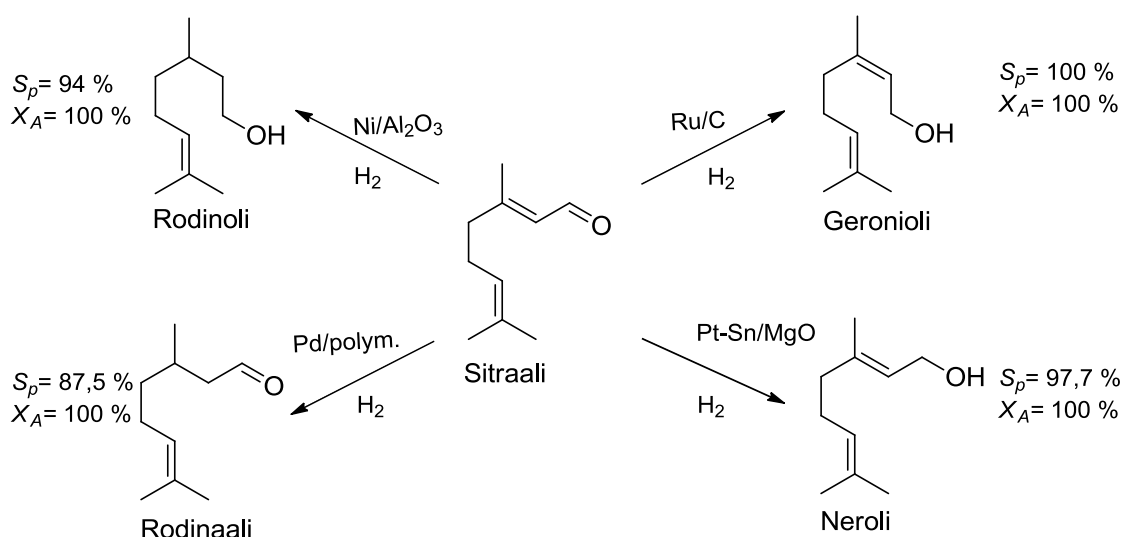
Alkyynien hydraus alkaaneiksi onnistuu lähes kaikilla perinteisillä hydrauskatalyyteillä jo matalissa lämpötiloissa ja paineessa. Palladiumia käytetään katalyyttinä osittaisessa hydrauksessa sen hyvien selektiivisyysominaisuuksien johdosta. Selektiivisyyttä lisäämään käytetään tyypillisesti myös jotain promootoria, kuten Lindlar-katalyyttiä Pd- Pb/CaCO₃. Lindlar-katalyytin toiminta perustuu siihen, että katalyytin sisältämä lyijy vähentää palladiumin aktiivisuutta, eli osittain myrkyttää katalyytin. Näin osittainen hydraus on mahdollista. Myös muita siirtymämetalleja kuten Ag, Rh, Au, Cu, Zn, Cr ja V sekä maa-alkalimetalleja on käytetty lisäämään selektiivisyyttä osittaisessa hydrauksessa. Myös joillain lisäaineilla kuten kinoliinillä ja piperidiinillä on ollut vaikutus katalyytin selektiivisyyteen. [7]

2.3.4 Kemoselektiivinen hydraus

Kemoselektiivisessä hydrauksessa lähtöaineen sisältämistä eri funktionaalisuuksista vain joku tietty funktionaalinen ryhmä hydrautuu selektiivisesti. Lähtöaineen konversion lisäksi kemoselektiivisyyteen vaikuttaa myös lähtöaineen rakenne, katalyytti ja sen rakenne sekä käytetty liuotin. [15]

Merkittävin tekijä kemoselektiivisessä hydrauksessa on kuitenkin käytetty katalyytti ja sen ominaisuudet. Katalyytin tulee olla kantajalla, jonka avulla metalli dispergoituu tehokkaasti sen pinnalle. Pienillä dispergoituneilla metallipartikkeleilla on isoja metallipartikkeleita korkeampi elektronitiheys, joka mahdollistaa korkeamman hydrausnopeuden sekä selektiivisyyden. Selektiivisyyttä voidaan myös lisätä promoottoreilla, joiden avulla voidaan muokata metallipinnan geometriaa ja elektronirakennetta. Kantajan ominaisuudet vaikuttavat myös reaktion selektiivisyyteen stabiloiden ja dispergoiden aktiivista metallia. Kantajalla voi olla inertti, hapan tai emäksinen luonne. [15]

Kuvassa 8 nähdään eri katalyyttien vaikutus sitraalin hydrauksessa. Katalyytin vaihtaminen vaikuttaa merkittävästi syntyvään tuotteeseen.



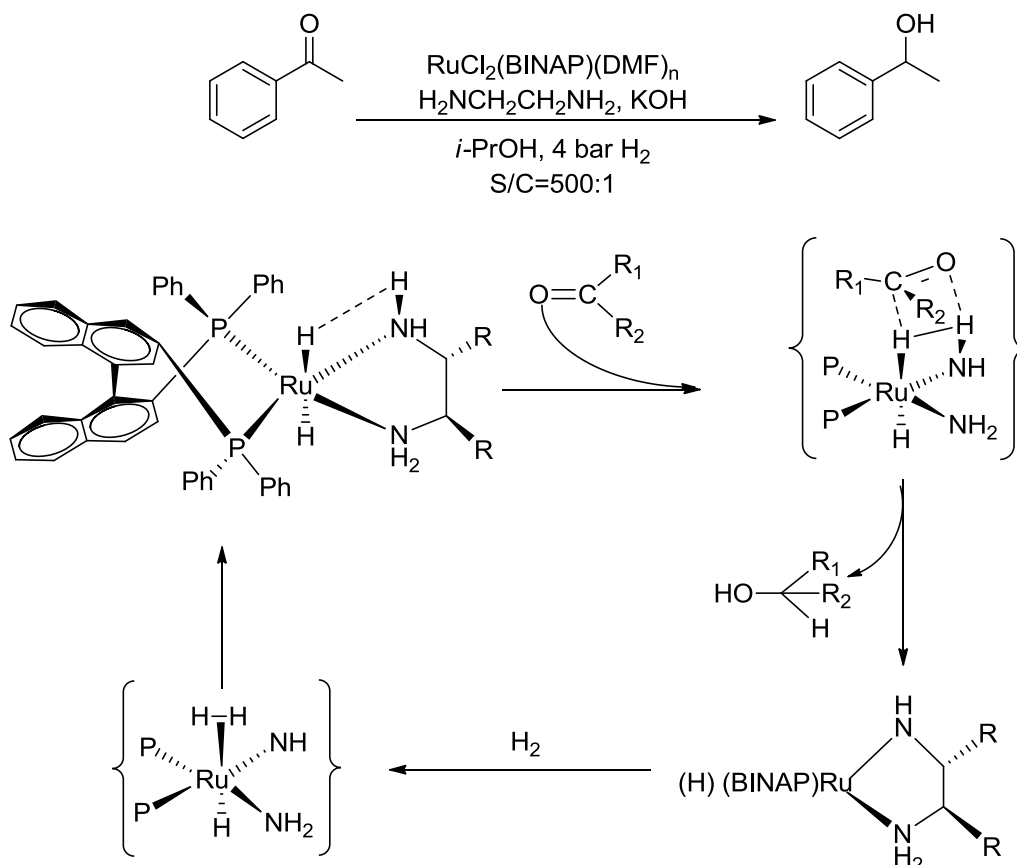
Kuva 8. Sitraalin kemoselektiivinen hydraus. [15]

2.3.5 Enantioselektiivinen hydraus

Enantiomeerit ovat molekyyliä, jotka ovat toistensa epäyteneviä peilikuvia. Tämän kaltaisia molekyyliä kutsutaan kiraalisiksi tai optisesti aktiivisiksi. Jos reaktio tuottaa ylimäärän toista enantiomeeria tuotteeksi, kutsutaan reaktiota silloin enantioselektiiviseksi. Homogeenisten katalyyttien käyttö on hallitsevassa osassa enantioselektiivisiä hydrauksia vaikka sovelluksia löytyy myös heterogeenisille katalyyteille. [4, 7]

Homogeenista katalyysia käytetään yleisesti, jos halutaan suorittaa enantioselektiivinen hydraus lähtöaineelle. Tehokkaimpina homogeenisena katalyyttinä hydrauksessa voidaan pitää metallikompleksia, jolla on yksi tai kaksi kiraalista ligandia. Kiraalisen ligandin tehtävänä on luoda katalyyttinä toimivaan metalliin kiraalinen ympäristö, joka mahdollistaa pelkistysreaktion tapahtumisen vain toisesta suunnasta. Siten tuotteena syntyy enemmän haluttua, optisesti puhdasta tuotetta. *Wilkinson, G. et al.*, kehittämä hydrauskatalyytti, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, luo edelleen pohjaa nykyaikana suoritettaville kiraalisille hydrauksille. [16, 17]

Kiraalisia alkoholeja voidaan valmistaa prokiraalisten ketonien hydrauksella homogeenisten sekä heterogeenisten katalyyttien avulla. Näistä homogeeninen katalyyysi on pidemmälle kehitettyä ja tällä hetkellä yleisemmin soveltuva eri substraattien vedyttämiseen ja tuottaa korkeammat enantioylimäärät kuin heterogeeninen katalyyysi. Reaktio voidaan toteuttaa käyttämällä *Noyori, R. et al.*, kehittämää rutenium-BINAP-katalyyttiä. BINAP on atropisomeeriligandi, jolla voidaan saavuttaa hyvin korkea enantiopuhtaus ketonien hydrauksessa. Haittapuolena katalyytillä voidaan pitää sen vaatimaa korkeaa lämpötilaa ja painetta reaktiossa sekä pitkää reagoimisaikaa (100 °C, 100 atm, 18 h). *Noyori, R. et al.*, ovat kehittäneet myös tavan hydrata 1-asetofenolia käyttäen katalyyttinä ruteeni-BINAP-diamiini-kompleksia vain 4 bar paineessa, saaden lopputuotteeksi (*R*)-1-fenyylietanolia 99 % enantiopuhtaudella. Reaktio on esiteltynä kuvassa 9. [16, 18]



Kuva 9. Asetofenonin hydraus fenyylietanoliksi homogeenisella ruteeni-BINAP-diamiini- katalyytillä.

Enantioselektiivisiä hydrausreaktioita voidaan suorittaa käyttämällä heterogeenisiä katalyyttejä, joiden metallipintaa on muunneltu kiraalisilla lisäaineilla. Kirjallisuudessa esitettyjä onnistuneita sovelluksia tämän tyyppisille katalyyteille ovat: β -funktionalisoidun ketonin hydraus Raney-Ni-2,3-dihydroksibutaanidihappo-NaBr-systeemillä, α -funktionalisoidun ketonin hydraus cinchona-alkaloidilla modifioidulla platina katalyytillä sekä hiili-hiili-kaksoissidosten hydraus cinchona-alkaloidilla modifioidulla palladium katalyytillä. [7, 16]

Raney-nikkeli-systeemillä, jota kutsutaan myös Izumi-systeemiksi, voidaan saavuttaa hydrausreaktiossa lähtöaineesta riippuen n. 65-95 % enantiopuhtaus, α -ketoestereiden hydrauksella voidaan saavuttaa vielä korkeampi, jopa 95-98 %, enantiopuhtaus. [16]

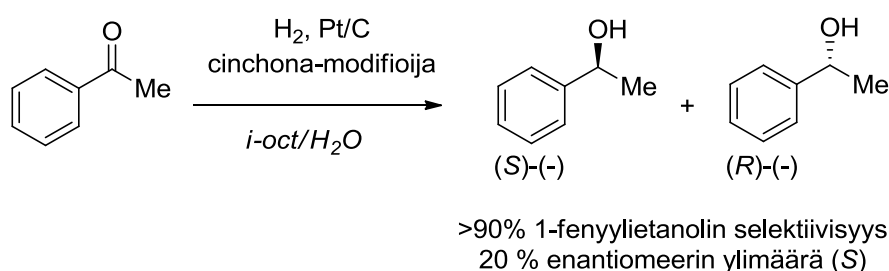
Toinen tapa heterogeenisten enantioselektiivisten reaktioiden suorittamiseen on käyttää katalyyttinä homogeenisia, eri tavoilla immobilisoituja katalyyttejä. Näin voidaan saavuttaa sekä homogeenisten että heterogeenisten katalyyttien hyödyt: korkea aktiivisuus ja selektiivisyys sekä mahdollisuus katalyyttien uudelleen regeneroimiseen.

Katalyyttejä ovat:

- kiinteät tai liukoiset katalyytit, joilla on kovalenttisesti sitoutuneita ligandeja
- ionisen vuorovaikutuksen seurauksena kiinteälle kantajalle immobilisoituneet katalyytit
- polymeeriin absorboituneet katalyytit.

Immobilisoitujen katalyyttien ongelmana on katalyyttimetallin liuottuminen pois kantajalta (Leaching) sekä fosfiiniligandien deaktivoituminen hapettumisen kautta. Heterogeenisten katalyyttien immobilisointi on myös synteettisesti haastavaa, joka korreloituu niiden kalliina tuotantokustannuksina. [16]

Myös asetofenonin enantioselektiivista hydrausta heterogeenisillä katalyyteillä on tutkittu. Hydrauksessa käytettyjä katalyyttejä ovat olleet L-proliinilla modifioitu Pd/C, cinchona-alkaloidilla modifioidut Pt/C sekä Pt/Al₂O₃ ja Rh/Al₂O₃ katalyytit. Asetofenonin enantioselektiivinen hydraus on esitetty kuvassa 10. [19, 20, 22]



Kuva 10. Asetofenonin enantioselektiivinen hydraus 1-fenyylietanoliksi heterogeenisellä cinchona-alkaloidilla modifioidulla Pt/C -katalyytillä. [20]

Heterogeenisissä enantioselektiivisissä hydrauskokeissa saadut tulokset enantiomeerin ylimäärän (ee) suhteen ovat olleet heikkoja. Korkein saavutettu enantiomeerin ylimäärä on noin 20 % ee, konversion ollessa 92 %. Kirjallisuudessa on esitetty, että enantiomeerin ylimäärä pystytään kasvattamaan hydraamalla asetofenonijohdannaisia, joilla on aromaattisessa renkaassa elektroneita puoleensa vetävä funktionaalinen ryhmä (esim. F, CF₃, COOEt). [20-22]

2. 4 Hydrauksessa käytettävät katalyytit, niiden ominaisuudet ja karakterisointi

Homogeenisia, heterogeenisia ja heterogenisoituja homogeenisia katalyyttejä voidaan käyttää hydrausreaktioissa hydraamaan: alkeeneja, alkyynejä, aromaattisia yhdisteitä, aldehydejä, ketoneita, estereitä ja karboksyylihappoja, nitryyliä, nitrileitä ja imiineitä. Reaktion reaktiivisuuteen ja selektiivisyyteen vaikuttavat monet eri tekijät, kuten mitä metallia käytetään ja mille kiinteälle kantajalle se on dispergoitu sekä katalyytin rakenne ja sen määrä reaktiossa. Lisäksi katalyyysiin vaikuttaa liuottimen polaarisuus ja proottisuus sekä promootoreiksi kutsutut apuaineet (esim. epäorgaaniset hapot, katalyyttimyrkyt, kiraaliset apuaineet). [16]

Heterogeenisissä hydrausreaktioissa tyypillisimpiä katalyyttejä ovat siirtymämetallit, kuten jalometallit platina, palladium, iridium, rodium ja rutenium sekä perusmetallit nikkeli, koboltti ja kupari. Lisäksi harvemmin käytettyjä metalleja ovat renium, kromi ja rauta. Puhtaiden metallikatalyyttien lisäksi käytetään lejeerinkejä, joihin yhdistetään useampi metalli yhdeksi monimetallikatalyytiksi. [2, 4]

Katalyytit sidotaan yleisesti kiinteälle huokoiselle, suuren ominaispinta-alan omaavalle, kantajalle, kuten aktiivihiili (C, AC), alumina (Al₂O₃), silikageeli (SiO₂), kalsiumkarbonaatti (CaCO₃), bariumsulfaatti (BaSO₄), titaanidioksidi (TiO₂), magneesiumoksidi (MgO), sinkkioksidi (ZnO), ceriumdioksi (CeO₂), zeoliitti (X-Y) ja zirkoniumdioksi (ZrO₂). Kiinteä kantaja estää katalyytin nanopartikkeleiden agglomeroitumista ja näin ollen ylläpitää katalyyttisen metallin suurta ominaispinta-alaa. Toisinaan kiinteä kantaja osallistuu katalyyysiin muuttamalla, joko metallien

omaisuuksia tai substraatin adsorptiokykyä katalyytin pinnalle. Kiinteä kantaja saattaa olla ominaisuuksiltaan joko emäksinen, hapan tai neutraali. [24]

Käytetyn metallin geometriset ominaisuudet voivat vaikuttaa hydrausreaktion aktiivisuuteen ja selektiivisyyteen. Katalyyssissä käytettävillä siirtymämetalleilla voi olla osittain täytetty d-orbitaali. Jos d-orbitaali on osittain täytetty, on sillä vapaita koordinaatiopaikkoja, joihin esimerkiksi vety voi koordinoitua. Täytetyt d-orbitaalit ovat katalyyttisesti inerttejä. Tämä ilmiö voidaan perustella 18-elektronin säännöllä. [23]

Tavanomaisesti yksimetallisiin katalyytteihin käytettäviä metalleja ovat platina, palladium, nikkeli, rutenium, ja rhodium ja näiden kanssa käytettäviä kantajia ovat: alumina, silikageeli sekä hiili. Monimetallikatalyyttejä pidetään hyvin selektiivisinä hydrauskatalyytteinä. Toinen metalli saattaa olla joko adsorpoituneena atomina, lejeerinkinä, ionisoituneena tai osittain hapettuneessa tilassa, tehostaen näin selektiivistä hydrautumista. Yksimetallisiin katalyytteihin verrattuna lisäominaisuuksia tuo myös katalyytin geometrian vaikutus, kuten esimerkiksi muutos metallin dispersiossa. Taulukossa 1 on listattu yksi- ja monimetallikatalyyttejä, niiden tyypillisimmät kantajat ja reaktio-olosuhdealue, jossa reaktio tapahtuu. [23]

2.4.1 Katalyyttien valmistaminen

Heterogeenisten katalyyttien valmistus koostuu fysikaalisista ja kemiallisista vaiheista ja jokaisella vaiheella on vaikutus syntyvän katalyytin ominaisuuksiin. Katalyyttien valmistukseen käytettäviä prekursoreita ovat tyypillisesti kloridit ja nitraatit. [6]

Yleisin valmistusmenetelmä on katalyyttien saostaminen ja sitä käytetään perinteisesti metallioksidien kuin myös puhtaiden kantajien valmistukseen. Yksi tai useampi suolayhdiste sekoitetaan keskenään. Liuokseen lisätään natriumhydroksidia (tai natriumkarbonaattia), jonka seurauksena metalli saostuu joko metallihydroksidina tai -karbonaattina. Muodostunut saostuma pestään useita kertoja suolan poistamiseksi. Tämän jälkeen tuote kuivataan, muotoillaan, kalsinoidaan ja aktivoidaan. [5, 6]

Kalsinointi on katalyytin lämpökäsittelyä hapellisissa olosuhteissa. Kalsinointi suoritetaan hieman korkeammassa lämpötilassa kuin katalyytin optimaalinen käyttölämpötila olisi. Jos katalyyttiä käytetään pelkistysreaktiossa, tulee metallioksidit pelkistää ennen reaktiota vedyllä tai hiilimonoksidilla. [6]

Taulukko 1. Yksimetalliset ja monimetalliset hydrauskatalyytit. [23]

Yksimetalliset katalyytit			
Metalli	Tyypillinen tuote	Tyypillisimmät kantajat	Reaktio-olosuhteet
Ru	alkoholit	C, Al ₂ O ₃ , TiO ₂	60-126 °C, 10-50 bar
Os	ammoniakki synteesi	SiO ₂ , TiO ₂	400-500 °C, 150-250 bar
Rh	alkoholit, aldehydit	C, SiO ₂ , Al ₂ O ₃	25-100 °C, 1-25 bar
Ir	alkoholit	SiO ₂ , TiO ₂	70-130 °C, 4-30 bar
Co	alkoholit	SiO ₂	27-120 °C, 1 bar
Pt	alkoholit, aldehydit	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C	45-150 °C, 1-20 bar
Pd	alkoholit, hiilivedyt	C, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	25-70 °C, 1-10 bar
Ni	alkoholit	SiO ₂ , H-Y, TiO ₂	60-500 °C, 1-10 bar
Cu	alkoholit	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ , MgO	100-140 °C, 1-20 bar
Ag	alkoholit	SiO ₂	140-200 °C, 2 bar
Au	alkoholit	Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂	60-240 °C, 1-20 bar

Monimetalliset katalyytit			
Metalli	Tyypillinen tuote	Toinen metalli ja kantaja	Reaktio-olosuhteet
Ru	alkoholit	Cr/ SiO ₂ , Sn/Al ₂ O ₃ , Fe/C, Ce/C	60-160 °C, 50-70 bar
Os	n/a	n/a	n/a
Rh	alkoholit, aldehydit	Sn/ SiO ₂ , Cu/ SiO ₂ , Ge/ Al ₂ O ₃	70-130 °C
Ir	n/a	n/a	n/a
Co	alkoholit	Co-Mo, Co-Ni, Zn/ SiO ₂	100-300 °C, 10 bar
Pt	alkoholit, aldehydit	Sn/C, Sn/ Al ₂ O ₃ , Co/ SiO ₂	40 °C, 1-20 bar
Pd	alkoholit, hiilivedyt	Sn/ SiO ₂ , Au/C, Ru/C,	
Ni	alkoholit	Pt/Y, Cu/ SiO ₂ ,	100 °C, 70 bar
Cu	alkoholit	-Ni-Zn-Al, Co-Al, Cd/ SiO ₂	60-240 °C, 1-20 bar
Ag	alkoholit	Cd/ SiO ₂	260 °C, 20 bar
Au	alkoholit	In/ZnO	

Toinen yleisesti käytetty valmistusmenetelmä on katalyytin impregnointi. Siinä huokoinen kantaja, esimerkiksi alumina altistetaan aktiivisella prokursorilla. Kalliita komponentteja, kuten jalometalleja impregnoidaan huukoille kantajille. [5, 6]

Impregnointi voidaan suorittaa eri tavoin. Adsorboinnissa kantaja upotetaan prekursoria sisältävään liuokseen tarkkaan määritettyjen reaktio-olosuhteiden, kuten konsentraation, sekoituksen, lämpötilan ja ajan vallitessa. Menetelmää voidaan muokata siten, että prekursori saostetaan kantajalle esimerkiksi yhtäkkisellä pH:n muutoksella. Lopuksi tuote erotetaan suodattamalla liuoksesta.

Toinen, haasteellisempi sovellus impregnoinnille on huokosimeytys. Siinä kuivaan jauhettuun kantajaan lisätään prekursoriliuosta niin kauan, että seos on kylläinen, eli nestettä ei enää imeydy kantajalle eikä sen huokosiin. [5, 6]

Impregnoinnissa parhaan tuloksen saavuttamiseksi kantajalta tulee poistaa huokosten sisältämä ilma ennen impregnoinnin aloittamista, joko vakuumilla tai käsitellä kaasuilla, kuten hiilidioksidilla tai ammoniakilla. Lopuksi tuote kuivataan ja kalsinoidaan. [5, 6]

Muita heterogeenisten katalyyttien valmistusmenetelmiä ovat mm. Raney-menetelmä, jossa ensin muodostetaan lejeerinki katalyyttimetallin (esim. Ni, Co) ja alumiinin kanssa. Alumiini liuotetaan käyttämällä vahvaa emäsluosta, jolloin jäljelle jää erittäin huokoinen aktiivinen katalyytti. [5]

2.4.2 Katalyyttien karakterisointi

Heterogeenisten katalyyttien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet tulee ottaa huomioon, kun tutkitaan katalyyttien rakenteiden vaikutuksia niiden aktiivisuuteen, selektiivisyyteen ja elinikään. [6]

Katalyyttien karakterisoinnissa tutkittavia fysikaalisia ominaisuuksien ovat katalyytin huokostilavuus ja huokosjakauma sekä ominaispinta-ala. Kemiallisessa karakterisoinnissa pyritään selvittämään esimerkiksi alkuaineiden sekä eri yhdisteiden

jakautuminen katalyytillä ja sen pinnalla. Lisäksi tutkitaan katalyytin määrän ja sen pinnan välistä suhdetta, aktiivisen komponentin ja kantajan välistä vuorovaikutusta tai vaihtoehtoisesti aktiivisten komponenttien välistä vuorovaikusta. Taulukkoon 2 on listattu tyypillisimmät katalyytin fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien karakterisoinnissa käytetyt menetelmät. [6]

Taulukko 2. Tyypillisimmät metodit katalyytin karakterisoinnissa. [24]

Fysikaaliset ominaisuudet	
Analysoitava	Analyysi
Katalyytin ominaispinta-ala	Kaasufysisorptio (BET), Hg -huokosmittari
Tiheys	Neutronidiffraktio
Huokoisuus, huokosten tilavuus	Hg-huokosmittari, adsorptio, BET
Huokosten koko	Hg-huokosmittari, adsorptio
Partikkelin koko	Seulat, laser, sedimentointi
Pinnan rakenne	Optinen ja elektronimikroskopia (TEM, SEM, REM)
Pinnan varaus	Z-potentiaali

Kemialliset ominaisuudet	
Analysoitava	Analyysi
Kemiallinen koostumus	Atomi- ja elektronispektroskopia (AAS, ESCA, XPS)
Aktiivisten kohtien ala	Selektiivinen kemisorptio
Dispersioaste	Elektronimikroskopia (TEM, SEM, REM) H ₂ ja CO kemisorptio
Happo-emäs paikat	Selektiivinen kemisorptio Lämpötila ohjelmoitu desorptio (TPD)
Redox-paikat	Spektroskopiset menetelmät Lämpötila ohjelmoitu pelkistys ja hapetus (TPR, TPO)
Katalyytin ominaisuudet (aktiivisuus, selektiivisyys)	Reaktorikokeet ja simulaatiot
Pintaenergia	Kalorimetri, lämpötila ohjelmoitu desorptio ja reaktiot (TPD, TPR, TPO, TPS)

Katalyytin mesohuokosten (2-50 nm) ja makrohuokosten (>50 nm) kokojakauma voidaan selvittää elohopea-huokosmittarilla. Menetelmässä mitataan kuluneen elohopean määrää, kun sitä syötetään tietyllä paineella katalyytin huokosiin. Menetelmää voidaan soveltaa määrittämään halkaisijaltaan 3,6 nm-600000 nm huokosten kokojakaumaa 0,1-200 MPa paineella. Alla kaksi nanometriä halkaisijaltaan olevien mikrohuokosten koko, tilavuus ja kokojakauma voidaan määrittää adsorboimalla kaasua, esimerkiksi typpeä katalyytin pinnalle. Analyysi perustuu kapillaari-ilmion aiheuttamaan kondensoitumiseen. Matalassa paineessa, kaasu kondensoituu aluksi pienempiin huokosiin ja painetta nostettaessa lopuksi myös isompiin huokosiin. Täysin kylläisenä katalyytin kaikki huokokset ovat täyttyneet nesteestä, jonka jälkeen kondensoitunut kaasu haihdutetaan systeemistä pois. [6, 24]

Katalyytin tai kantajan pinta-ala voidaan määrittää *Brunauer, Emmett ja Tellerin* kehittämällä BET-metodilla. Siinä lasketaan kaasun määrä, joka tarvitaan peittämään katalyytin tai kantajan pinnan peittämiseen molekyylinpaksuisella kerroksella. [5, 6]

Lämpötilaohjelmoitua desorptiota (TPD) käytetään määrittämään adsorption tilaa ja katalyytiltä desorpoituneiden molekyylien määrää. Tuotteen desorptionopeutta katalyytin pinnalta seurataan samalla kuin substraatin lämpötilaa nostetaan lineaarisesti. Mitä korkeampi on molekyylin desorpoitumislämpötila, sitä voimakkaampi on adsorbantin sidos sen kantajaan. Lämpötilaohjelmoidun pelkistyksen (TPR) ja hapetuksen (TPO) avulla voidaan määrittää katalyytille parhaat pelkistysolosuhteet, tutkia prekursorin ja kantajan välistä vuorovaikutusta sekä määrittää monimetallikatalyytillä olevan toisen metallin vaikutusta reaktioon. TPR-menetelmässä hapetetun prekursorin sisältävän systeemin lämpötilaa nostetaan lineaarisesti. Samanaikaisesti inertillä kaasulla laimennettua vetyä johdetaan systeemin läpi, jolloin prekursori pelkistyy. TPO-menetelmässä taas pelkistetyn katalyytin sisältävän systeemin lämpötilaa nostetaan lineaarisesti ja systeemin läpi syötetään happea sisältävää heliumia. Kummassakin menetelmässä pelkistys- ja hapetusnopeutta voidaan mitata seuraamalla muutoksia reaktiotuotteissa. Reaktion

edistymistä seurataan vertaamalla H_2 ja O_2 kaasujen konsentraation pienenemistä suhteessa alkuperäiseen konsentraation nähden. [24]

Läpäisyelektronimikroskoopilla (TEM) voidaan karakterisoida katalyytillä olevien metallipartikkeleiden kokojakaumaa ja muotoa, jopa atomitasolle asti. Astetta kehittyneemmällä pyyhkäisytransmissioelektronimikroskoopilla (STEM) pystytään selvittämään kantajalla olevien aktiivisten komponenttien koko, morfologia ja kemiallinen koostumus. Menetelmiä voidaan soveltaa myös havaitsemaan kantajalla olevia epäpuhtauksia tai sen myrkyttymistä. Elektronimikroskoopilla tutkitun näytteen läpi johdetaan elektronisäde laitteen pohjalla sijaitsevalle fluoresoivalle näytölle. Näytöltä syntynyt kuva heijastuu varjonkaltaisena näyttäen tutkitussa näytteessä olleet eri komponentit harmaan eri sävyissä niiden tiheydestä riippuen. [6]

Katalyytin pinnalla olevia aktiivisia keskuksia ja pinnalle kemisorption seurauksena kiinnittyneitä molekyylejä voidaan karakterisoida infrapuna- tai IR spektrometrillä. IR-spektrometrin toiminta perustuu molekyylien kykyyn adsorboida infrapunasäteilyä. Adsorptiota tapahtuu kullekin molekyylille yksilöllisellä aallonpituusalueella, eri molekyyleille on myös tästä syystä olemassa oma IR-spektri. Röntgenfotoelektronispektroskopiolla eli ESCA-menetelmällä voidaan analysoida katalyytin pinnan kemiallista koostumusta. Toisin kuin IR-spektrometrissä, tällä menetelmällä tutkittava näyte altistetaan röntgensäteelle. Tällöin ionisoituneet fotoelektronit voidaan analysoida niiden kineettisen energian perusteella. Kun tämä tunnetaan, on mahdollista selvittää kullekin alkuaineelle ominainen sitoutumisenergia ja tutkitavan näytteen koostumus. ESCA-menetelmää voidaan käyttää havaitsemaan alkuaineita katalyytin pinnalta sekä pinnalta aina n.5-10 nm syvyyteen asti. [6]

2.5 Kolmi-faasireaktioiden hydrauksessa käytettävät suuren mittakaavan reaktorit

Kolmi-faasireaktiot vaativat toimiakseen voimakkaan sekoituksen. Hyvä sekoitus takaa hyvän aineensiirron, aluksi kaasufaasista nestefaasiin ja edelleen katalyytin pinnalle. Yleisesti kolmi-faasireaktioita voidaan suorittaa alhaisemmissa lämpötiloissa, joka mahdollistaa lämpöherkkien yhdisteiden valmistamisen kuin myös termisesti

epästabiilien, mutta aktiivisten ja selektiivisten katalyyttien käytön. Nesteillä on parempi lämmönjohtokyky kuin kaasuilla, jonka ansiosta reaktiossa oleva nestefaasi lämpenee ja jäähtyy nopeammin kuin kaasufaasi. [3, 6]

Kolmi-faasireaktoreiden haasteita ovat syntyvien tuotteiden erottaminen ja puhdistaminen, katalyytin erottaminen tuotteesta sekä joidenkin reaktioiden vaatima korkea paine. Lisähaastetta tuo myös reaktioiden vaatima voimakas sekoitus, jonka seurauksena reaktiossa käytettävien katalyyttien ja kantajien tulisi olla mekaanisesti kestäviä. [3, 6]

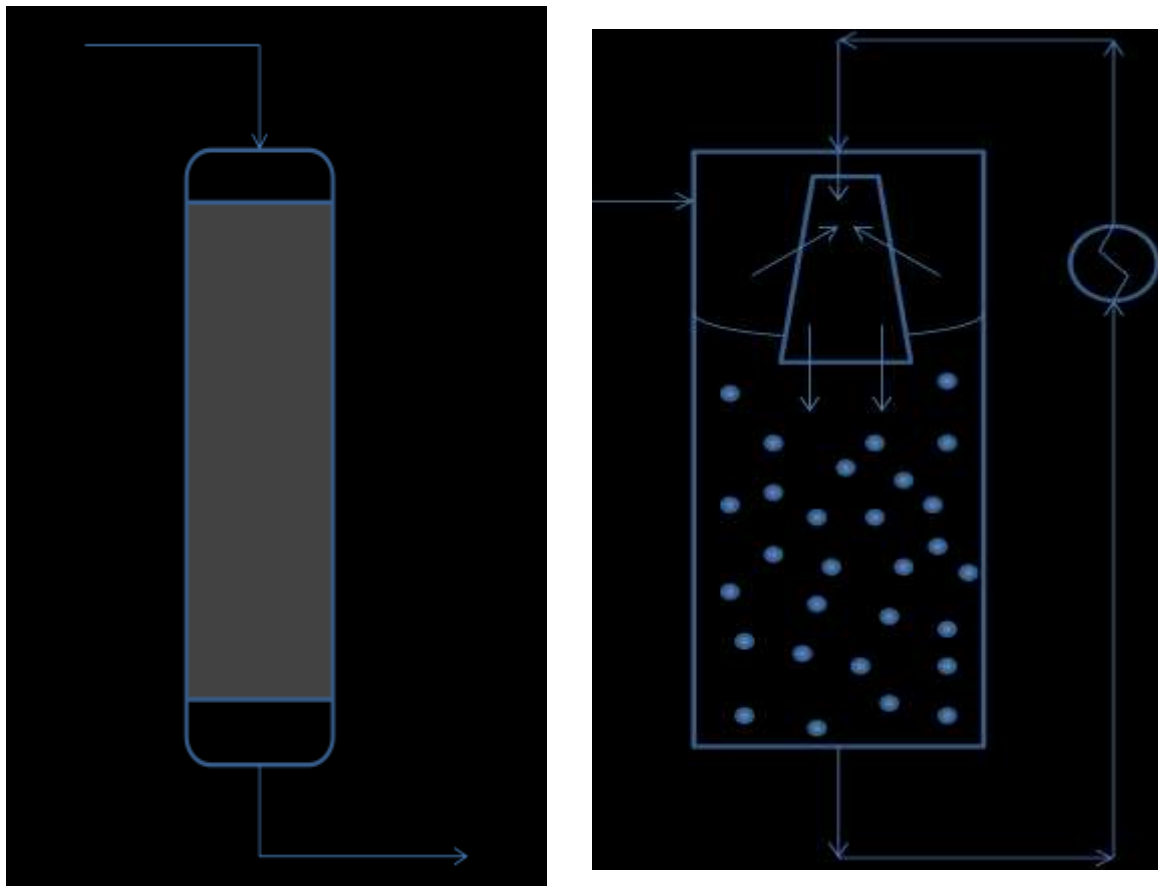
Kolmi-faasireaktioihin soveltuvat reaktorit voidaan jakaa kahteen reaktorityyppiin: kiintopatjareaktoreihin ja suspensioreaktoreihin (esim. puolipanosreaktorit ja Buss-loop –reaktorit). [6]

2.5.1 Kiintopatjareaktorit

Kiintopatjareaktoreiden toiminta perustuu reaktorin sisällä olevaan katalyyttipetiin, joka koostuu tilanteesta riippuen 3-50 mm halkaisijaltaan olevista katalyyttipelleteistä. Tyypillisimpiä kiintopatjareaktoreita ovat tricklekerrosreaktori, joissa neste valuu katalyyttipedin läpi alaspäin reaktorissa. Samanaikaisesti ylimääräkaasu virtaa jatkuvatoimisesti, joko samansuuntaisesti tai vastavirtaan. Näin katalyytti ja sen huokoset pääsevät kosketuksiin substraatin kanssa. Joissain tilanteissa neste ei kulkeudu katalyytin pinnalle ja kastele sitä kauttaaltaan. Tällöin seurauksena voi olla huonontunut aineensiirto ja substraatin lyhyt viipymäaika katalyytillä. Teollisuusmittakaavan reaktorit ovat tyypillisesti kolmesta kuuteen metriin korkeita ja halkaisijaltaan jopa kolmemetrisiä. [6]

Lähtöaine kulkeutuu kolmi-faasireaktioille ominaiseen tapaan katalyytin pinnalle. Aluksi lähtöaine siirtyy kaasufaasista kaasu-nesterajapinnalle ja saavuttaa tässä tasapainon. Tämän jälkeen se kulkeutuu nestefaasiin ja siitä edelleen katalyytin pinnalle. Lopuksi diffuusion vaikutuksesta lähtöaine saavuttaa katalyytin huokoset ja tapahtuu kemiallinen reaktio. [6]

Valuvavirtareaktoreita käytetään yleisesti polttoaineteollisuudessa, erilaisissa hydrausreaktioissa sekä suuressa mittakaavassa hienokemikaalien valmistuksessa. [6]



Kuva 11. Valuvavirta (vasen) ja suspensioreaktorit (oikea). [6]

2.5.2 Suspensioreaktorit

Suspensioreaktorissa kaasu ja katalyyttipartikkelit ovat sekoittuneet suureen määrään nestettä. Katalyytin pitoisuus nesteessä on tyypillisesti alle 3 % ja katalyytin partikkelikoko on alle 0,2 mm. Perinteisimmissä suspensioreaktoreissa kaasu ja substraatti-katalyyttiseos syötetään reaktorin alaosasta astiaan ja tuote-katalyyttiseos

sekä ylimääräkaasu poistetaan reaktion yläosasta. Lopuksi kaasu ja katalyytti erotetaan nesteestä ja ne voidaan osittain kierrättää takaisin reaktoriin. Neste virtaa reaktorin läpi jatkuvatoimisesti. [6]

Suspensioreaktoreiden toiminta perustuu, joko perinteiseen sekoitukseen (sekoitussäiliöt) tai kaasun kuplittamiseen reaktorin alaosassa (kuplakolonnit). Hyvä aineensiirto pystytään takaamaan tehokkaan sekoituksen ansioista, kun katalyytti saadaan kauttaaltaan nestekontaktiin. Hienokemikaalien valmistuksessa on enenevässä määrin siirrytty käyttämään Buss loop-reaktoreita. Reaktoriastiassa ei ole varsinaista sekoitusta, vaan kaasun ja nestekatalyyttiseoksen sekoitus tapahtuu ejektorissa ennen reaktoriastiaan johtamista. Tämä mahdollistaa hyvän aineensiirron. Nestekatalyyttiseosta kierrätetään reaktoriin niin kauan, että haluttu reaktio on valmis. [6]

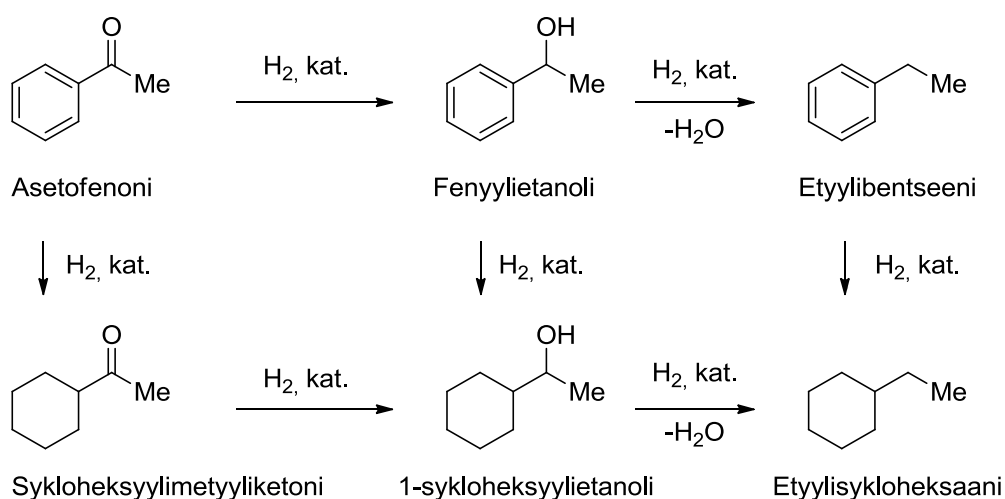
Suspensioreaktoreilla voidaan yleisesti saavuttaa todella hyvä kaasu-neste aineensiirto. Tämän lisäksi katalyyttipartikkeleiden pienestä koosta johtuen diffuusion vaikutus reaktionopeuteen on vähäinen tai merkityksetön. Suspensioreaktoreiden käytön huonona puolena voidaan pitää katalyytin mahdollista agglomeroitumista reaktoriastiassa, jonka seurauksena katalyytin aktiivinen pinta-ala pienenee. Myös katalyytin erottaminen tuoteliuoksesta reaktion lopulla saattaa aiheuttaa haasteita. [6]

Erityyppisiä suspensioreaktoreita käytetään varsinkin rasvojen ja rasvahappojen hydrauksessa sekä esimerkiksi bentseenin hydrauksessa sykloheksaaniksi. [6]

3 Asetofenonin hydraus

Karbonyyliyhdisteiden selektiivisellä hydrauksella niitä vastaaviksi alkoholeiksi on suuri merkitys hienokemikaalien valmistuksessa ja lääketeollisuudessa. Erityistä kiinnostusta herättävät aromaattisten ketoneiden hydraus ja hydraustuotteina syntyvät alkoholit. Asetofenonin selektiivisessä hydrauksessa tuotteeksi syntyvää fenyylietanolia käytetään elintarviketeollisuudessa mm. purukumeissa ja jogurteissa maku- ja hajuaineena sen mansikkamaisen aromin johdosta. Lääketeollisuudessa fenyylietanolia käytetään lähtöaineena tulehduskipulääkkeiden valmistuksessa. [8, 25]

Asetofenonin katalyyttinen hydraus on esitetty kuvassa 12. Asetofenonin karbonyyliryhmä, ketoni, hydrautuu fenyylietanoliksi. Aromaattisen renkaan hydrautuessa tuotteeksi syntyy sykloheksyylimetyyliketoni. Syntyneet tuotteet voidaan hydrata vielä edelleen 1-sykloheksyylietanoliksi. Fenyylietanolin hydrogenolyysissä katalyytti hajottaa bentsyyllisen alkoholin C-O sidoksen ja tuotteena syntyy vesimolekyyli sekä etyylibentseeni. Mikäli asetofenoni hydrautuu täysin syntyy tuotteena etyyllisykloheksaani. [8, 25]

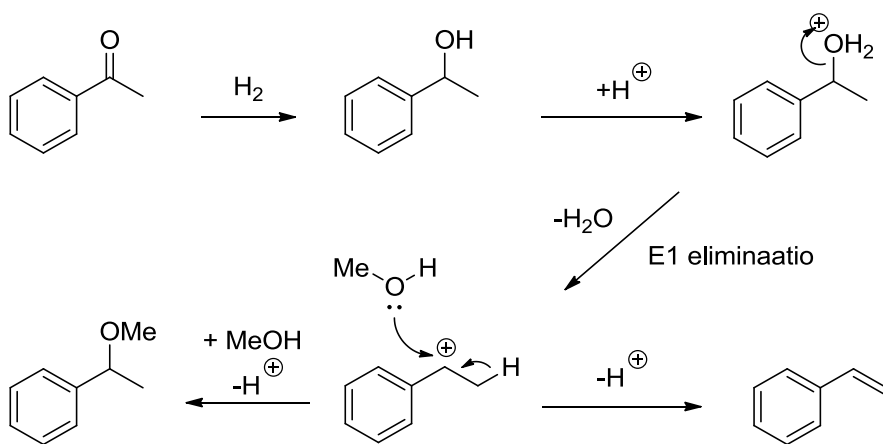


Kuva 12. Asetofenonin katalyyttinen hydraus. [7, 25, 26]

3.1 Karbonyyliryhmän hydrautuminen

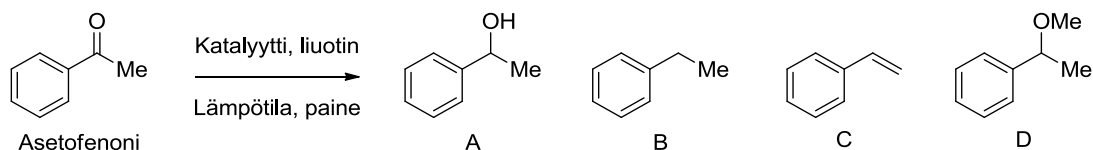
Tietyt katalyytit ja reaktio-olosuhteet suosivat pelkän karbonyyliryhmän hydrautumista. Taulukossa 3 on esitelty katalyyttejä ja reaktio-olosuhteita, joiden avulla voidaan saavuttaa asetofenonin karbonyyliryhmän selektiivinen hydrausreaktio sekä tuotejakauma kullekin katalyytille. Tuotteeksi reaktiossa voi muodostua fenyylietanolia (A), etyylibentseeniä (B), styreeniä (C) ja eetteriä (D).

Bentsyylinen alkoholi protonoituu ja muodostunut vesi lohkeaa E1 eliminaation seurauksena muodostaen bentsyyllisen karbokationin. Tätä reaktiota edesauttaa proottinen tai polaarinen liuotin, joka stabiloi syntyvää karbokationia. Intermediaatista voi eliminoida protoni pois, jolloin tuotteena syntyy styreeni. Vaihtoehtoisesti karbokationiin voi hyökätä alkoholiliuotin, metanoli, muodostaen tuotteeksi eetterin. Näitä reaktioita katalysoivat happamat olosuhteet tai hapan kiinteä kantaja. Nämä reaktiot selittävät syntyvät sivutuotteet, jotka eivät ole suoraan seurausta hydrausreaktiosta. Styreenin ja eetterin muodostuminen asetofenonin selektiivisessä hydrauksessa on kuvattuna kuvassa 13. [4]



Kuva 13. Styreenin ja eetterin muodostuminen asetofenonin selektiivisessä hydrauksessa. [4]

Taulukko 3. Asetofenoni karbonyyliryhmän selektiivinen hydraus.



Katalyytti	Liuotin	T (°C)	P (bar)	Konv. (%)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	Viite
Cu/SiO ₂	<i>i</i> -PrOH	90	8,7	100	> 99	-	-	-	[8]
Ni/SiO ₂	MeOH	100	30,4	40	95	5	-	-	[27]
Ni/Y ^a	MeOH	100	30,4	75	75	15	5	5	[27]
Raney NiCr ^d	C ₆ H ₁₂	80	9	99	93,3	1,7	-	-	[28]
Pd/SiO ₂ ^b	-	100	50	80	30	70	-	-	[28]
Pd/ZrO ₂ ^b	-	60	160	60	36	64	-	-	[30]
Pd/PPY ^c	EtOH	33	1	98,9	0,1	99,9	-	-	[30]
Pd/Y ^a	MeOH	130	60	100	1	98	1	-	[26]
Pd/C	MeOH	130	60	100	2	95	3	-	[26]
Pd/Al ₂ O ₃	MeOH	130	60	100	75	5	20	-	[26]
Pd/Al ₂ O ₃	C ₆ H ₁₄	130	60	100	25	62	13	-	[26]

^[a]Zeoliitti, ^[b]reaktio suoritettu puhtaassa lähtöaineessa, ^[c]polypyroli, ^[d]tuotteet sisälsivät myös 2,2 % sykloheksyylimetyyliketonia ja 1,8 % sykloheksyylietanolia

Palladium hydraa selektiivisesti asetofenonin karbonyyliryhmän vastaavaksi alkoholiksi ja siitä edelleen vielä etyylibentseeniksi. Asetofenonin hydrausreaktio fenyylietanoliksi ja edelleen etyylibentseeniksi mekanismeineen on esitelty kuvissa 4 ja 12. Tuotejakauma pysyy eri reaktioissa samana lämpötilasta ja paineesta riippumatta. Kuitenkin kantajalla ja reaktiossa käytetyllä liuottimella on suuri merkitys syntyviin tuotteisiin ja niiden prosentuaalisiin tuotejakaumiin. Käytettäessä polaarista liuotinta yhdessä happamien reaktio-olosuhteiden kanssa syntyy tuotteeksi myös styreeniä. [26]

Myös käytettäessä katalyyttinä nikkeliä on polaaraisella liuottimella ja happamalla ympäristöllä vaikutus styreenin ja tässä myös eetterin syntyyn karbokationisen mekanismin kautta. [27]

Tutkitun kirjallisuuden mukaan kuparikatalyytti hydraa asetofenonin karbonyyliryhmän selektiivisesti vain vastaavaksi alkoholiksi, mutta näissä reaktio-olosuhteissa ei siitä eteenpäin. Etyylibentseeni vaatisi happamammat reaktio-olosuhteet muodostuakseen. Kuparikatalyyttiä käytettäessä myös liuottimella on merkittävä vaikutus asetofenonin konversioon. Polaaraisella liuottimella, kuten isopropanoli, saavutetaan sadan prosentin konversio tutkitussa reaktioajassa, kun taas poolittomalla liuottimella, kuten bentseeni, jäädyään vain noin kahdeksankymmenen prosentin konversioon. [8]

3.2 Aromaattisen renkaan hydrautuminen

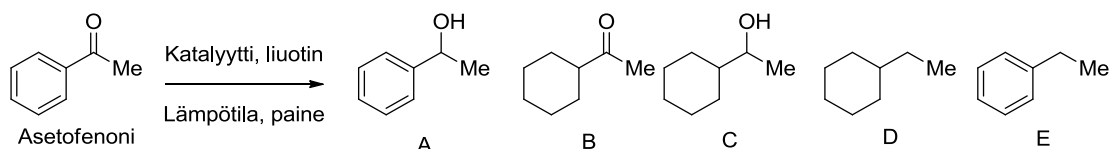
Asetofenonin fenyyliiryhmän hydrauksessa on itse katalyytin lisäksi myös kantajalla, lämpötilalla ja paineella vaikutus reaktion onnistumiseen. Taulukossa neljä keskitytään asetofenonin hydrausreaktioihin, joissa katalyytti hydraa selektiivisesti myös asetofenonin fenyyliiryhmää. Mahdollisia tuotteita näissä reaktioissa ovat: fenyylietanoli (A), sykloheksyylietyyliketoni (B), sykloheksyylietanoli (C), etyyliisikloheksaani (D) ja etyylibentseeni (E).

Kaikilla taulukossa neljä esitetyillä reaktioilla saadaan tuotteeksi niin karbonyyliryhmän kuin fenyyliiryhmän hydrauksessa muodostuvia yhdisteitä (A-E). Reaktioista on kuitenkin havaittavissa tietyt katalyytit ja kantajat, jotka edesauttavat fenyyliiryhmän hydrautumista. Pääsääntönä voidaan todeta, että korkea lämpötila ja paine suosivat fenyyliiryhmän hydrautumista. [30] Hydrautuminen voi kuitenkin myös tapahtua matalissa reaktio-olosuhteissa lämpötilan ja paineen suhteen, jos muuten olosuhteet ovat suosiolliset.

Ruteeni on taulukon 4 mukaan selektiivisin katalyytti fenyyliiryhmän hydrauksessa. Katalyytti ei vaadi korkeaa lämpötilaa eikä painetta toimiakseen, eikä kantajan

happamuudella tai emäksisyydellä ole juuri vaikutusta. Ruteeni on kuitenkin hyvin sidonnainen reaktioaikaan ja lähtöaineen konversioon. Lyhyillä reaktioajoilla reaktio on selektiivinen hydraamaan asetofenonin karbonyyliryhmää, kun taas pidemmillä reaktioajoilla alkaa myös fenyyli-ryhmä hydrautumaan. [36, 37]

Taulukko 4. Asetofenoni fenyyli-ryhmän selektiivinen hydraus.



Katalyytti	Liuotin	T (°C)	P (bar)	Konv. (%)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	Viite
Pt/SiO ₂	<i>i</i> -PrOH	80	10	100	31	42	15	-- yht. 11 --		[32]
Pt/Sn	<i>i</i> -PrOH	80	10	100	93	2	5	-	-	[32]
Pt/ZrO ₂ ^a	-	160	60	60	24	24	31	7	14	[30]
Pt ₅₀ Pd ₅₀ /ZrO ₂ ^a	-	160	60	60	31	4	7	8	50	[30]
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^{a,e}	-	20	3	50	-	----- yht. 13 -----			77	[34]
Pt/Cs ₂ O-Al ₂ O ₃ ^{a,f}	-	20	3	50	85	----- yht. 15 -----			-	[34]
Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^{a,b}	-	170	50	100	-	----- yht. 70 -----			30	[33]
Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^{a,c}	-	170	50	100	-	----- yht. 10 -----			90	[33]
Pd/Al ₂ O ₃	C ₆ H ₁₂	170	69	N/A	61	-- yht. 39 --		-	-	[35]
RuIPr	THF ^d	25	40	95	15	59	26	-	-	[36]
RuB/SiO ₂	C ₆ H ₁₂	60	9	90	22	36	42	-	-	[37]
Ru ₇₅ Cr ₂₅ B/SiO ₂	C ₆ H ₁₂	60	9	98	4	27	69	-	-	[37]
Ru ₂₅ Cr ₇₅ B/SiO ₂	C ₆ H ₁₂	60	9	26	70	20	10	-	-	[37]
Ni/SiO ₂	C ₅ H ₁₂	75	1	70	46	-	46	-	8	[38]
Rh/Al ₂ O ₃	EtOH	100	69	100	76	-	16	3	-	[39]

[a] reaktio on suoritettu puhtaassa lähtöaineessa, [b] happaman alumiinioksidin osuus 70 %, [c] happaman alumiinioksidin osuus 30 %, [d] tetrahydrofuraani, [e] SiO₂ 5 w-%, [f] Cs₂O 0,8 w-%

Toinen fenyyliiryhmän hydrausta suosiva katalyytti on platina. Reaktiossa tuotteeksi muodostuu pääsääntöisesti lähes kaikkia mahdollisia tuotekomponentteja. Kantajan emäksisyys tai jokin emäksinen lisäaine hidastaa fenyyliiryhmän hydrautumisnopeutta ja lisää selektiivisyyttä karbonyyliiryhmän hydrautumiseen. [32]

Myös kantajan emäksisyydellä tai happamuudella on vaikutus reaktioihin, joissa katalyyttinä käytetään palladiumia. Palladium hydraa perinteisesti selektiivisesti karbonyyliiryhmän vastaavaksi alkoholiksi matalassa paineessa ja lämpötilassa. Korkealla paineen ja lämpötilan arvoilla sekä kantajan happamuudella voidaan edesauttaa myös fenyyliiryhmän hydrautumista. [33, 35]

Muita katalyyttejä, joita voidaan käyttää fenyyliiryhmän hydraukseen ovat esimerkiksi nikkeli ja rhodium.

3.3 Asetofenonin enantioselektiivinen hydraus heterogeenisellä katalyytillä.

Enantioselektiiviseen hydraukseen on perinteisesti käytetty homogeenisia kiraalisia katalyyttejä. Homogeenisen katalyytin käytössä on kuitenkin haasteena katalyytin erottaminen ja talteenotto tuoteluoksesta. Tutkimusta on tehty heterogeenisten katalyyttien käytöstä enantioselektiivisessä hydrauksessa ja joitain kirjallisuudessa esitettyjä reaktioita asetofenonin enantioselektiivisestä hydrauksesta heterogeenisellä katalyytillä on esiteltynä taulukossa viisi. Haasteena tämän tyyppisissä hydrausreaktioissa on varsin alhainen ee (enantiomeerin ylimäärä), kuitenkin myös poikkeuksia kirjallisuudesta löytyi. Päätuotteeksi kaikissa reaktioissa syntyi (*R*)- ja (*S*)-1-fenyylietanolia.

Pd/C ja Pt/C katalyyteillä on hydrausreaktiossa saavutettu noin 22 % enantioylimäärä. Kiraalisena apuaineena näissä reaktioissa on käytetty (*S*)-proliinia, kinkonidiniinia ja mentyyliä. Erilaisilla bimetalleilla, lisäaineilla ja reaktio-olosuhteiden muutoksilla on pystytty vaikuttamaan suotuisasti enantiopuhtauteen. [20, 40]

Myös ruteenia ja iridiumia on käytetty katalyytteinä asetofenonin enantioselektiivisessä hydrauksessa. Katalyyteillä on saavutettu hämmästyttävän

korkeita enantioylimääriä, ruteenilla 77,7 % asti ja iridiumilla jopa 88 %. Tutkimuksissa on todettu, että katalyytti käyttäytyy heterogeenisen katalyytin tavoin, korkeasta enantiopuhtaudesta huolimatta. On kuitenkin havaittu, että ruteenin kohdalla 0,02 % metallista liukenee liuottimeen. Katalyytti voitiin kierrättää uudelleen, mutta kiraalista apuainetta tuli lisätä jokaisen uusintareaktion alussa. Lisäyksestä huolimatta katalyytin aktiivisuus putosi neljäsosaan alkuperäisestä jo neljännen kierrätyskerran aikana. [45, 46]

Taulukko 5. Asetofenonin heterogeeninen enantioselektiivinen hydraus

Katalyytti	Kiraalinen apuaine	T (°C)	P (bar)	Konv. (%)	Saanto (%)	er (S):(R)	Viite
Pd/C	(S)-proliini	25	5	-	77,9	38,8:61,2	[40]
Pd/C ^a	(S)-proliini	25	5	-	73,6	44,8:55,2	[40]
Pd/C ^b	(S)-proliini	25	5	-	-	44,5:55,5	[40]
Pd/C ^b	(S)-proliini	80	5	-	-	46,1:53,9	[40]
Pd/C ^c	(S)-proliini	25	5	-	-	41,9:58,1	[40]
Pt/C	kinkonidiini	50	30,4	45	-	60:40	[20]
Pt/C	kinkonidiini	25	1,01	100	-	57:43	[20]
PtSn-OM ^d	mentyyli	80	10	39	-	57,5:42,5	[41]
Pt (-)-Men ₃ SnMe	mentyyli	80	10	92	-	60:40	[42]
Pt/Al ₂ O ₃	kinkonidiini	25	10	-	4,7	58,5:41,5	[43]
Ru/γ-Al ₂ O ₃ /PPh ₃	(R,R)-DPEN ^e	40	50	99,4	-	77:23	[44]
Ru/γ-Al ₂ O ₃ /PPh ₃	(S,S)-DPEN ^f	40	50	100	.	11:89	[45]
Ir/PPh ₃ /SiO ₂	9-NH ₂ -epi-kinkoniini	30	60	-	>99	94:6	[46]

[^a] sisältää 1 % Cu, [^b] S-proliinia ja asetofenoni on esikäsitelty keittämällä ennen H₂ syöttämistä, [^c] lisätty trietyyliamiinia, [^d] Pt(SnMen_{3-x})_{0,8}/SiO₂, [^e] 1,2-difenyylietyleenidiamiinia, [^f] R,R-1,2-difenyylietyleenidiamiinia

4 Heterogeenisten kolmi-faasireaktioiden kinetiikka

Reaktiokinetiikalla tarkoitetaan kemiallisen prosessien reaktionopeuden määrittämistä ja reaktionopeuden lainalaisuuksien kuvaamista nopeusyhtälöiden avulla. Kinetiikkaa käytetään apuna muun muassa reaktioiden mekanistisessa tutkimuksessa. Kinetiikkatutkimuksessa on tarkoituksena selvittää, miten paljon eri reaktioparametreilla on vaikutusta reaktion nopeuteen. Näitä parametreja ovat lähtöaineiden konsentraatio, lämpötila ja katalyytin määrä. Näiden tekijöiden lisäksi reaktionopeuteen saattaa vaikuttaa aineen- ja lämmönsiirtotekijät. Reaktion kinetiikkaa määrittää usein reaktionopeuden määräävä vaihe, joka on reaktion hitain vaihe. Tämä voi olla heterogeenisessä katalyyssissä esimerkiksi pintareaktio. [6, 47]

Tarkasteltaessa heterogeenisen kolmi-faasisysteemissä tapahtuvaa reaktiota, tulee kinetiikka määritettäessä ottaa huomioon reaktion eri vaiheet. Heterogeeninen katalyyttinen reaktio koostuu lähtöaineen ja nesteeseen liunneen kaasun adsorboitumisesta nesteestä kiinteän katalyytin pinnalle, adsorboituneiden komponenttien reaktiosta katalyytin pinnalla ja lopuksi tuotteen desorboitumisesta nestefaasiin. [6, 47]

4.1 Adsorptio heterogeenisessä katalyyssissä

Heterogeenisessä katalyyssissä on havaittavissa kahta erityyppistä adsorptiota. Fysisorptiossa katalyytin pinnalle adsorboituu van der Waalsin voimien johdosta molekyylejä, jotka muodostavat heikon koordinoivan sidoksen pinnan kanssa. [48, 47]

Toista heterogeenisessä katalyyssissä tapahtuvaa adsorptiota kutsutaan kemisorptioksi. Siinä lähtöaineiden ja katalyytin pinnan välille muodostuu voimakas kovalenttinen sidoks. Katalyytin pinnalle voi adsorboitua vain yksi kerros atomeja tai molekyylejä kerralla, tämän jälkeen katalyytin pinta on kylläinen eikä siihen voi adsorboitua enää lisää. Kemisorptiota pidetään hitaampana reaktiona kuin fysisorptiota, koska se vaatii paljon energiaa aktivoituakseen. Tästä johtuen kemisorptiosta voidaan käyttää nimitystä aktivoitunut adsorptio. [47]

Adsorboituneiden lähtöaineiden (kaasu- tai nestefaasissa) määrään vaikuttaa kiinteän kantajan luonne, adsorboituvat aineet, lämpötila sekä paine. Jos lämpötila pidetään vakiona, voidaan adsorption määrään tutkia paineen funktiona. Tällöin puhutaan adsorptio isotermistä. Erilaisia malleja ja teorioita adsorptio isotermin määrittämiseen on useita, joista käytetyin on Langmuirin isotermi ja siitä johdetut muunnelmät. Näitä käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa. [47]

4.1.1 Langmuirin isotermi

Langmuirin isotermi on yksikertainen teoreettinen malli adsorption määrittämiseen. Mallissa oletetaan, että on vain yksi vallitseva faasi, kaikilla kiinteällä kantajalla olevilla aktiivisilla kohdilla on sama energiataso ja, että adsorboituneet molekyylit eivät ole vuorovaikutuksessa keskenään. Adsorptiosta, joka noudattaa Langmuirin isotermiä, voidaan puhua ideaalisena adsorptiona. [47, 48]

Oletetaan, että atomit tai molekyylit sitoutuvat kantajalle yhteen aktiiviseen kohtaan eivätkä ne dissosioidu, jolloin tilanne voidaan kuvata kuten yhtälössä yksi. [47,48]



θ on peittoaste eli suhde, jolla katalyytin pinta on adsorboitunut. Tällöin adsorboitumisnopeutta voidaan kuvata $k_a[A](1 - \theta)$ ja desorboitumista $k_{-a}\theta$. Tasapainossa adsorptio- ja desorptionopeudet ovat yhtä suuret eli yhtälön kaksi mukaan:

$$k_a[A](1 - \theta) = k_{-a}\theta \quad (2)$$

Määritetään Langmuirin isotermi ratkaisemalla peittoaste θ

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_{-a}} [A] \quad (3)$$

$$\left\{ \text{Tasapainovakio } K = \frac{k_a}{k_{-a}} \right\}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K[A] \quad (4)$$

$$\theta = \frac{K[A]}{1+K[A]} \quad (5)$$

Reaktion lopussa peittoaste θ ja reaktionopeus ovat ensimmäistä kertalukua reaktantin suhteen, jolloin pätee yhtälö kuusi

$$\theta = K[A] \quad (6)$$

Reaktion alussa, reaktantin konsentraation ollessa korkeimmillaan, kertaluku lähestyy nollaa.

4.1.2 Dissosiatiivinen adsorptio

Jossain tilanteissa kantajan pinnalle adsorboituvan molekyylin sidos hajoaa, eli molekyyli dissosioituu atomeina kahteen aktiiviseen kohtaan katalyytillä. Tämän tyyppisiä molekyyliä ovat esimerkiksi H_2 ja O_2 . [48, 47]

Dissosiatiivinen adsorptio on esiteltynä yhtälössä seitsemän.



Molekyyli ja aktiivisten kohtien välisen reaktion adsorboitumisnopeus on tasapainossa yhtälön kahdeksan kaltainen.

$$k_a[H](1-\theta)^2 = k_{-a}\theta^2 \quad (8)$$

Tästä ratkaistaan peittoaste θ

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{k_a}{k_{-a}}[H]} = \sqrt{K[H]} \quad (9)$$

$$\theta = \frac{\sqrt{K_A[H]}}{1+\sqrt{K_A[H]}} \quad (10)$$

Pienellä vedyn paineella pätee yhtälö 11

$$\theta = \sqrt{K[H]} \quad (11)$$

4.1.3 Kilpaileva adsorption

Kilpailevassa adsorptiossa katalyytin pinnalle adsorboituu kaksi eri yhdistettä. Tämä on tärkeä isotermi määritettäessä kinetiikka reaktioille, joissa on kaksi lähtöainetta. [47]

Oletetaan, että katalyytin pinnalle on adsorboitunut lähtöaineen A molekyylejä θ_A osuudella ja lähtöaineen B molekyylejä peittoasteella θ_B . Tällöin katalyytin pinnan adsorboitumista voidaan kuvata $1 - \theta_A - \theta_B$. Lisäksi kun oletetaan, että kumpikin yhdiste adsorboituu katalyytin pinnalle ilman dissosioitumista, jolloin voidaan johtaa adsorboitumisnopeus lähtöaineille A ja B (yhtälöt 12 ja 13). [47]

$$v_a^A = k_a^A[A](1 - \theta_A - \theta_B) \quad (12)$$

$$v_a^B = k_a^B[B](1 - \theta_A - \theta_B) \quad (13)$$

Ja nopeus desorptiolle

$$v_{-a}^A = k_{-a}^A \theta_A \quad (14)$$

$$v_{-a}^B = k_{-a}^B \theta_B \quad (15)$$

Johdetaan lähtöaineelle A, kun $K_A = k_a^A/k_{-a}^A$

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = K_A[A] \quad (16)$$

Ja lähtöaineelle B, kun $K_B = k_a^B/k_{-a}^B$

$$\frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = K_B[B] \quad (17)$$

Ratkaistaan adsorboituneiden molekyylien osuus θ lähtöaineiden A ja B suhteen yhtälöillä 18 ja 19.

$$\theta_A = \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (18)$$

$$\theta_B = \frac{K_B[B]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (19)$$

Jos $[B]=0$ tai $K_B=0$ tarkoittaa, että yhdistettä B ei ole adsorboitunut katalyytin pinnalle.

Kilpailevassa adsorptiossa yhdisteet A ja B kilpailevat rajallisesta määrästä aktiivisista paikoista katalyytin pinnalla. Kun toisen lähtöaineen määrä nestefaasissa vähenee, toiselle lähtöaineelle jää enemmän aktiivisia kohtia adsorboitumiseen. Kilpailevaa adsorptiota voi tapahtua niin reaktion alussa lähtöaineiden välillä kuin myös välituotteen ja lähtöaineen välillä. [47]

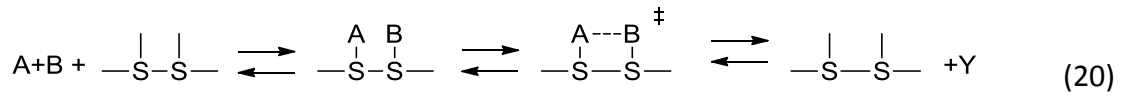
4.2 Pintareaktion mekanismi

Reaktio noudattaa kaasufaasissa Langmuir-Hinshelwood mekanismin mukaan seuraavia peräkkäisiä tapahtumia:

1. Reaktantin diffuusio katalyytin pinnalle
2. Kaasujen adsorptio katalyytin pinnalle
3. Pintareaktio
4. Tuotteen desorptio
5. Desorpoituneiden tuotteiden diffuusio takaisin kaasufaasiin. [47, 49]

Nykytietämyksen mukaan adsorptio on rajoittava tekijä Langmuir-Hinshelwoodin reaktiomallissa. On havaittu, että diffuusio on lähes nollaenerginen ja näin ollen nopea ilmiö. Adsorptio on hidas ilmiö, joka vaatii tapahtuakseen korkeamman aktivoitumisenergian. Joissakin tapauksissa diffuusio voi olla reaktionopeutta rajoittava tekijä, etenkin korkeamman lämpötilan omaavissa reaktiossa. Tämän tyyppisiä reaktioita ovat muun muassa metanolin hapetus formaldehydiksi sekä ammoniakin hapetus typpioksidiksi. [47, 49]

Langmuir-Hinshelwoodin mekanismi lähtöaineille A ja B voidaan kuvata yhtälön 20 tapaan [47, 49].



Lähtöaineen A kokonaisnopeus on näin ollen yhtälön 21 mukainen.

$$v = k_a^A[A](1 - \sum \theta) - k_{-a}^A\theta_A \quad (21)$$

Ja tasapainovakio tällöin (yhtälö 22)

$$K_A = \frac{\theta_A}{[A](1 - \sum \theta)} \quad (22)$$

Oletetaan lähtöaineen A adsorptio reaktionopeutta määrääväksi vaiheeksi ja määritetään adsorptio-desorptio-tasapaino lähtöaineelle B ja tuotteelle P (yhtälöt 23 ja 24)

$$k_a^B[B](1 - \sum \theta) = k_{-a}^B\theta_B \quad (23)$$

$$k_a^P[P](1 - \sum \theta) = k_{-a}^P\theta_P \quad (24)$$

Pintareaktiolle pätee yhtälö 25.

$$k_s\theta_A\theta_B = k'_s\theta_P(1 - \sum \theta) \quad (25)$$

Kokonaistasapaino reaktiolla yhtälössä 26

$$K = \frac{[P]}{[A][B]} \quad (26)$$

Yhtälöitä 21-26 johdettaessa saadaan määritettyä reaktiolle nopeus Langmuir-Hinshelwoodin mallin mukaisesti (yhtälö 27).

$$v = \frac{k_A\left\{[A] - \frac{[P]}{[B]K}\right\}}{1 + K_A[A] + K_B[B] + K_P[P]} \quad (27)$$

$$\text{kun } v = k_A\theta, K_B = \frac{k_{-a}^B}{k_a^B} \text{ ja } K_P = \frac{k_{-a}^P}{k_a^P}$$

Samaa mallia voidaan käyttää tilanteessa, jossa kaasu on nesteessä liuenneessa muodossa. Liuenneen kaasun määrä nesteessä on riippuvainen kaasun osapaineesta, kun oletetaan faasien välisen tasapainon pysyvän vakiona.

4.3 Hydrausreaktioiden kinetiikka

Eri hydrausreaktioiden kinetiikkaa tutkittaessa tulee ottaa huomioon reaktioiden erikoispiirteet. Kaikki hydrausreaktiot ovat erilaisia, jolloin yhden geneerisen mallin luominen on vaikeaa. Lisäksi reaktioiden kompleksisuudesta johtuen mekanismit ovat usein monivaiheisia ja pienetkin muutokset reaktio-olosuhteisiin saattavat vaikuttaa merkittävästi reaktion kulkuun sekä tuotejakaumaan [50, 51].

Nestefaasissa suoritettavissa hydrausreaktioissa kinetiikkaan vaikuttaa spesifisyys käytettyä metallia kohtaan, sivureaktiot, metallin ja kantajan välinen vuorovaikutus, liuottimen vaikutus reaktioon sekä reaktioparametrit. Reaktiot tulisi suorittaa kineettisellä alueella ja aineen- ja lämmönsiirron vaikutus reaktioon tulisi pystyä sulkemaan pois kinetiikkaa tutkittaessa [50].

4.3.1 Aineensiirron vaikutus hydrausreaktiossa

Luotettavaa reaktiokinetiikkaa tutkittaessa tulisi varmistaa, ettei aineensiirto rajoita reaktiota. Aineensiirrolla tarkoitetaan lähtöaineiden kulkeutumista katalyytin pinnalle ja sen huokosiin sekä hydrausreaktioissa vedyn liukenemista kaasufaasista nestefaasiin ja tästä edelleen huokosten kautta katalyyttisen metallin pinnalle. Tutkimuksissa on osoitettu, että varsinkin hydrausreaktioissa huokoista katalyyttiä käytettäessä aineensiirto rajoittaa reaktioita, kun lähtöaineet eivät pääse kulkeutumaan katalyytin pieniin huokosiin lähtöaineiden suuresta molekyylikoosta johtuen. Tällöin aktiivinen pinta-ala pienenee ja reaktio tapahtuu katalyytin pinnalla. [50]

Useita eri kriteerejä ja menetelmiä on kehitetty määrittämään eri aineensiirtovaiheiden vaikutusta hydrausreaktioissa. Yksi näistä kriteereistä on Madon-Boudart-koe, jossa yhden kokeen avulla voi määrittää niin sisäisen kuin

ulkoisenkin aineensiirron vaikutus. Kokeessa katalyytin eri konsentraation arvoilla suoritettujen hydrausreaktioiden nopeutta verrataan katalyytin aktiivisten kohtien määrään. Kun nämä tekijät ovat lineaarisesti verrannollisia keskenään, ei aineensiirto rajoita hydrausreaktiota. Huokosdiffuusion rajoittaessa hydrausreaktiota logaritmiselle asteikolle sovitettun aktiivisuus-katalyytin konsentraatio –kuvaajan kulmakertoimeksi saadaan 0,5, ulkoisen diffuusion rajoittaessa kulmakerroin on nolla. Jos hydrauskokeet suoritetaan myös eri lämpötiloissa, voidaan lämmönsiirron vaikutusta tutkia kuten aineensiirron kohdalla. [50, 51]

Aineensiirron vaikutusta hydrausreaktioon tutkitaan tyypillisesti suorittamalla reaktiota eri sekoitusnopeuksilla ja katalyytin partikkelikoolla. Sekoitusnopeuden vaihtelulla nähdään sekoituksen vaikutus vedyn liukoisuuteen kaasufaasista nestefaasiin ja substraatin diffuusio nestefaasista katalyytin pinnalle. Sekoitusnopeutta nostetaan kunnes hydrausreaktion reaktionopeus pysyy vakiona sekoitusnopeutta kasvatettaessa. [50, 52]

Laboratorioskaalan hydrausreaktoreissa tehdyissä hydrauskokeissa on kuitenkin huomattu aineensiirron rajoittavan reaktiota, vaikka sekoitusnopeuden kasvattamisella ei ole enää vaikutusta reaktion nopeuteen. Laboratorioskaalan reaktoreissa käytetään pientä katalyytin partikkelikokoa, jotta huokosdiffuusio ei rajoittaisi reaktiota. Tilanteissa, jossa katalyytillä ilmenee bimodaalista huokosjakaumaa, voi partikkelin pienempien huokosten kanssa ilmetä diffuusion rajoittamista vaikka suuremmilla huokosko'illa tätä ilmiötä ei ole havaittavissa. [50, 51]

Huokosdiffuusiota voidaan määrittää myös Weisz-Prater-parametrillä, jossa hydrausreaktion mitattua nopeutta verrataan diffuusion nopeuteen. Näiden tekijöiden suhteen ollessa alle yksi, ei huokosdiffuusiolla ole vaikutusta reaktioon. Thielen moduulilla tutkitaan taas aineensiirron vaikutusta hydrausreaktioon pintareaktion nopeutena diffuusionopeuden suhteessa. Thielen moduulin arvon ollessa suuri ei aineensiirrolla ole vaikutusta reaktioon. [3, 50, 53]

Mears-kriteeriä käytetään ulkoisen diffuusion määrittämiseen. Aineensiirron vaikutusta voidaan tutkia kokeellisesti esimerkiksi kiintopatjareaktorissa muuttamalla virtausnopeutta ja katalyytin määrää viipymääjan pysyessä vakiona. Ulkoinen diffuusio ei rajoita reaktiota, jos lähtöaineen konversiossa ei tapahdu muutosta parametrejä muutettaessa. [3, 54]

4.3.2 Liuottimen vaikutus hydrausreaktiossa

Liuottimella tiedetään olevan vaikutus hydrausreaktion nopeuteen, mutta täysin varmoja ei voida olla siihen johtavista syistä. Liuottimen vaikutusta on tutkittu vertailemalla hydrausreaktioiden nopeuksia ja muodostuvia tuotejakaumia liuottimen polaarisuuteen tai suhteelliseen permiivisyyteen. [50]

Liuottimella on vaikutus kilpailevassa hydrauksessa reaktioihin, joissa lähtöaineena käytetään joko polaarista tai poolitonta yhdistettä. On tutkittu, että polaarilla liuottimilla on poolittomien yhdisteiden adsorptiota parantava vaikutus, kun taas poolittomilla liuottimilla voidaan parantaa polaaristen lähtöaineiden adsorptiota katalyytin pinnalle. [50]

Työryhmä *Vannice, M.A.*, ja *Mukherjee, S.*, ovat tutkineet eri liuottimien vaikutuksia sitraalin hydrauksessa. Työryhmä tuli tutkimuksissaan tulokseen, että liuottimella saattaa olla vaikutus kinetiikkaa määritettäessä alla oleviin tekijöihin:

1. Aineensiirto voi rajoittaa hydrausreaktiota johtuen liuottimen ja lähtöaineen poikkeavasta diffundoitumisesta.
2. Epähomogeenisen katalyytin pinnan ja liuottimen välillä on jonkinlainen vuorovaikutus.
3. Kilpailevassa adsorptiossa liuotin saattaa koordinoitua katalyytin pinnalle vaikka liuotin on katalyyttisesti inertti. Liuotin vie tällöin aktiivisia kohtia varsinaisilta lähtöaineilta ja heikentää katalyytin aktiivisuutta. [55]

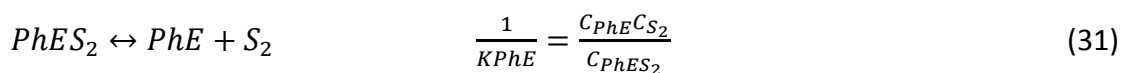
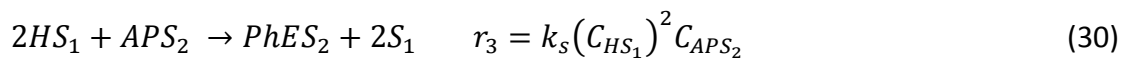
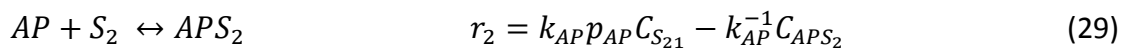
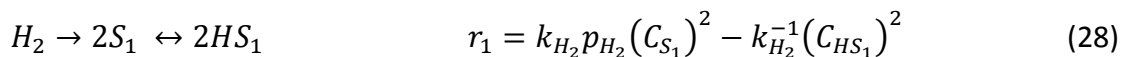
4.3.3 Asetofenonin hydrausreaktion kinetiikka

Työryhmä *Marchi et al.*, on tutkinut asetofenonin hydrausta Cu/SiO₂-katalyytillä fenyylietanoliksi. Saatujen tulosten pohjalta ryhmä sovitti kineettisen mallin kuvaamaan tutkittua hydrausreaktiota. Hydrausreaktiot suoritettiin panosreaktorissa muuttamalla lämpötilaa (353-373 K), vedyn painetta (5-20 bar) ja asetofenonin alkukonsentraatiota (0,038-0,251 mol/l). Reaktorissa on hyvä sekoitus ja liuottimena käytettiin sykloheksaania. Reaktion kertaluku todettiin hydrauskokeissa negatiiviseksi asetofenonin suhteen ja noudattavan ensimmäisen kertaluvun reaktiota vedyn suhteen. [8]

Kineettinen malli luotiin olettaen, että (1) asetofenonin ja vedyn adsorptio on kilpaileva ja (2) asetofenonin adsorptio on voimakas, koska katalyytti suosii karbonyyliryhmän hydrautumista sekä (3) fenyylietanolin hydroenolyysiä ei tapahdu. Tuloksia sovitettiin kahteen erilliseen kineettiseen malliin: LHHW (Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson) ja ei-stationäärimalli. [8]

Näistä LHHW -mallin todettiin soveltuvat reaktiolle parhaiten.

LHHW -mallissa reaktiomekanismi ja nopeusyhtälöt muodostettiin kuten alla:



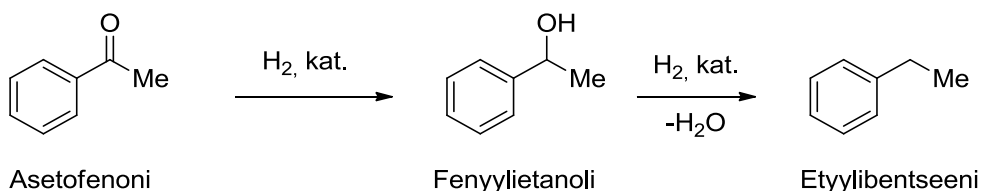
Vedyn ja asetofenonin adsorptio on kilpaileva, kun $S_1=S_2=SN$ äiden kokonaisreaktion nopeusyhtälöksi saadaan johdettua kaava 32.

$$r = \frac{(C_s k_{H_2})p_{H_2}}{(1 + K_{AP}C_{AP} + K_{PhE}C_{PhE})^2} \quad (32)$$

5 Tutkimusosa

5. 1 Yleistä

Työn tutkimusosassa suoritettiin kinetiikkakoesarja asetofenonin hydraukselle. Kinetiikkakokeiden lisäksi haluttiin saada lisätietoa lähes käyttämättömän reaktorin ominaisuuksista ja käyttörajoituksista. Asetofenonin hydrauksen reaktioyhtälö on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Asetofenonin hydraus fenyylietanoliksi ja etyylibentseeniksi. [8]

Kokeet suoritettiin Parr 4570 korkean paineen ja lämpötilan panosreaktorilla, joka oli varustettu lämpötila- ja sekoitussäätimillä. Kaasun painetta ja virtausta säädettiin erillisillä paineen ja virtauksen säätimillä. Käytetty laitteisto on esitelty kuvassa 15. Katalyyttinä kaikissa koesarjoissa käytettiin kaupallista Sigma-Aldrich 5 % Pd/C-katalyyttiä (75992-50G). Näytteet analysoitiin Agilent 7890A kaasukromatografilla (GC-FID).

Reaktioparametrit kinetiikkakokeissa olivat: katalyytin massa, sekoitusnopeus, lähtöaineen konsentraatio, lämpötila ja vedyn paine. Asetofenonin selektiivisessä hydrauksessa Pd/C- katalyytti suosii karbonyyliryhmän hydrautumista, jonka seurauksena reaktiossa tuotteeksi syntyy pääsääntöisesti fenyylietanolia ja etyylibentseeniä. [26] Tyypillinen tuotejakauma on esitelty kuvassa 16. Katalyyttisessä hydrauksessa asetofenoni pelkistyy tehokkaasti ja välituotteeksi muodostuu fenyylietanolia. Reaktion kuluessa ja fenyylietanolin konsentraation kasvaessa muodostuu myös lopputuotetta, etyylibentseeniä. Asetofenonin selektiivisessä

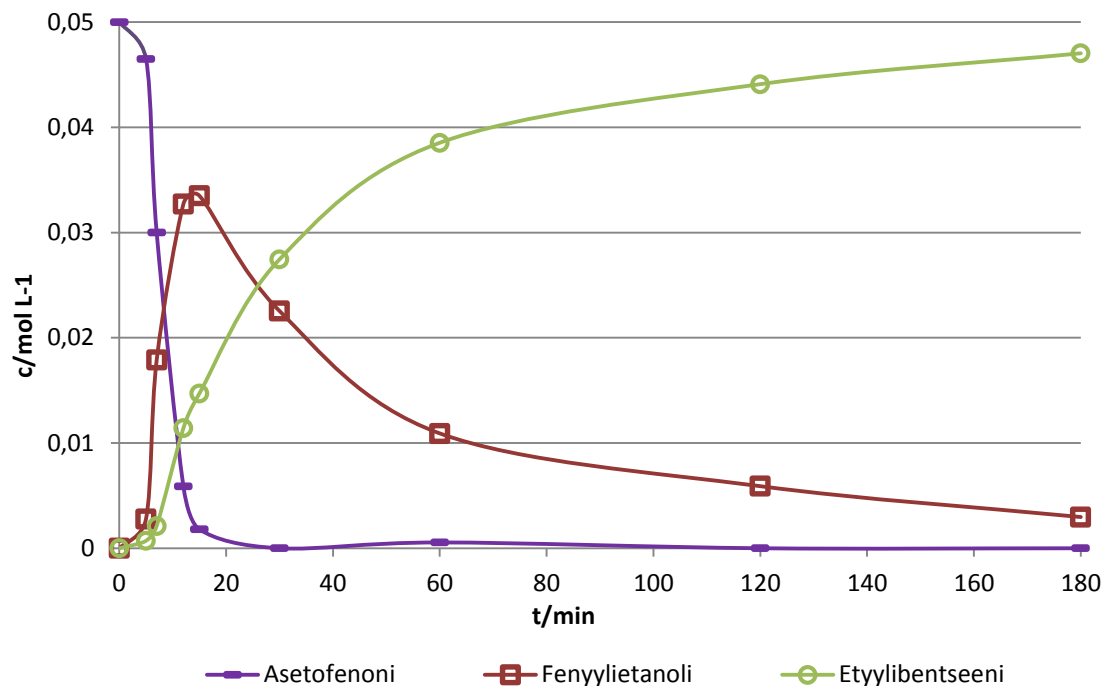
hydrauksessa on mahdollista myös fenyyliiryhmän hydrautuminen. Pd/C -katalyytillä tämä kuitenkin vaatisi korkeamman paineen ja lämpötilan tapahtuakseen. [33]



Kuva 15. Kuva käytetystä laitteistosta ja sekoittajasta [56].

Reaktiota tutkittaessa asetofenoni pelkistyi pääsääntöisesti todella nopeasti ja se saavutti alhaisilla lähtöaineen konsentraatiolla lähes poikkeuksetta 100 % konversion

tutkitussa reaktioajassa ja 90 % konversion usein jo 15 minuutin kohdalla. Suotuisissa reaktio-olosuhteissa saavutettiin myös 100 % konversio fenyylietanolin suhteen.



Kuva 16. Asetofenonin hydrolyysin tuotejakautuma reaktio-olosuhteissa: $C_{A0}=0,05$ mol/l, $T=50$ °C, $p=10$ bar ja $m_{kat}=0,65$ mg.

5.2 Koejärjestelyt

Katalyyttinen asetofenonin (Sigma $\geq 99,0$ %, 00790-250ML) hydrolyysi suoritettiin 250 ml panosreaktorissa (Parr 4570). Reaktoriastia oli varustettu sekoittajalla (kuva 15) ja haittalevyillä. Sekoittajana käytettiin Parr:n erikoissekoittajaa (Gas entrainment impeller), jonka tarkoituksena oli maksimoida kaasun dispersio nesteliuokseen. Sekoittaja koostuu ontosta siipimäisestä sekoittimesta, jonka kärjissä ovat rei'it sekä ontosta akselistä. Siipien kärkeen muodostuu sekoittimen pyöriessä alipaine. Alipaine aiheuttaa "imuefektin", jonka seurauksena kaasufaasissa oleva kaasu työntyy akselin sekä sekoittajan lavan kautta suoraan nestefaasiin ja mahdollistaa näin paremman kaasu-neste-katalyyttikontaktin kuin perinteisillä lapasekoittimilla. [56]

Reaktoriastiaa lämmitettiin ulkoisesti lämpövaipalla ja jäähdytys tapahtui reaktoriastian sisäpuolella reaktorin kanteen yhdistetyn jäähdytyssilmukan avulla. Lähtöaine

käsiteltiin alipainetislauksessa lähtöaineen mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Liuottimena käytettiin AA-etanolia (Altia Oyj 13202), jonka sopivuus asetofenonin hydraukseen oli selvitetty kirjallisuudesta [57].

Koesarjasta riippuen 15-300 mg hyvin hienojakoista Pd/C -katalyyttiä panostettiin reaktoriastiaan, jonka jälkeen heliumin annettiin virrata astian läpi hapen poistamiseksi. Ennen hydrausreaktion alkua katalyytti aktivoitiin 30 minuutin vetyvirtauksessa (40 ml/min) ja n. 20 °C astetta reaktiolämpötilaa korkeammassa lämpötilassa, jonka jälkeen reaktorin lämpötila tasattiin haluttuun reaktiolämpötilaan (30-60 °C). Kokonaistilavuudeltaan 150 ml lähtöainetta ja liuotinta syötettiin kahdessa osassa erilliseen syöttösäiliöön, jossa niistä poistettiin happi kuplittamalla vetyä säiliön läpi. Alussa reaktoriastiaan syötettiin noin 50 ml puhdasta etanolia ja annettiin reaktorin lämpötilan nousta 10 °C päähän halutusta reaktiolämpötilasta. Tämän jälkeen syötettiin loput 100 ml asetofenoni-etanoli-liuoksesta siten, että lähtöaineen kokonaiskonsentraatio reaktoriastiassa oli kuitenkin haluttu, 0,05-1,0 mol/l koesarjasta riippuen. Tällä toimenpiteellä ennakoitiin reaktorin lämpötilan mahdollista nousua reaktion alussa.

Lähtöaineen ja liuottimen panostamisen jälkeen aloitettiin sekoitus ja paineistettiin reaktioastia vedyllä haluttuun paineeseen. Näytteitä otettiin aluksi 2-5 minuutin ja myöhemmin 15-60 minuutin välein. Paine tasattiin aina haluttuun vetypaineeseen kunkin näytteenottokerran jälkeen. Kinetiikkakokeet suoritettiin muuttamalla katalyytin määrää (30, 65, 80, 100 ja 300 mg), sekoitusnopeutta (150, 400 ja 1200 rpm) asetofenonin lähtöainekonsentraatiota (0,05, 0,1, 0,3 ja 1,0 mol/l), lämpötilaa (30, 40, 50 ja 60 °C) sekä vedyn painetta (5, 10 ja 15 bar).

Katalyytti ja asetofenoni olivat reaktorissa suspensiona, eikä katalyyttiä erotettu talteen reaktion jälkeen.

Näytteet analysoitiin liekki-ionisaatiodektektorin (FID) sisältävällä kaasukromatografilla, joka oli varustettu 30 m x 0,320 mm kolonnilla (HP-5) ja 0,25 µm paksulla stationäärifaasilla. Analyysia varten kaasukromatografille oli luotu lämpötilaohjelma (70 °C, 0 min, 10 °C/min -> 100 °C, 3 min, 50 °C/min -> 320 °C, 5 min, split 100:1,

näytettä 1µl) jolla reaktion komponentit saatiin erottumaan toisistaan. Menetelmän kalibrointiin käytettiin asetofenonia (Sigma ≥ 99,0 %, 00790-250ML), fenyylietanolia (Sigma-Aldrich 98 %, PI, 380-0) ja etyylibentseeniä (Fluka ≥99,0 %, 03080-250 ML) sekä sisäisenä standardina iso-oktaania. Reaktiossa muodostui myös pieniä määriä (0,5-1 %) muita tuotteita, joita ei kuitenkaan pystytty tunnistamaan kaasukromatografi massaspektrometrilla (GC-MS).

5.2.1. Alkunopeuden määrittäminen

Reaktion kertaluku katalyytin määrän, reaktantin konsentraation ja vedyn paineen suhteen määritettiin alkunopeuden menetelmällä. Muita kertaluvun määrittämisessä käytettäviä menetelmiä ovat esimerkiksi differentiaali- ja integraalimenetelmät sekä puoliintumisajan menetelmä. [3]

Alkunopeuden menetelmässä reaktion nopeutta tarkastellaan aivan reaktion alussa, jolloin lähtöaineen kulumisesta johtuva konsentraation muutos suhteessa reaktioaikaan on vielä lineaarinen. Mittausvirheet heikentävät menetelmän toimivuutta. Lisäksi reaktion nopeusyhtälö ei päde täysin, jos reaktiossa syntyy esimerkiksi välituotteita, joita ei muodostu heti reaktion alussa. [3]

Alkunopeuden menetelmässä alkunopeudet (asetofenonin kulumisnopeus), $-r_{A0}$, reaktion alussa määritetään konsentraatio-aika -kuvaajalta yhtälön 33 mukaisesti

$$C_A = -r_{A0}t + C_{A0} \quad (33)$$

Asetofenonin hydrauksessa reaktiolle pätee yhtälö 34

$$-r_{A0} = k_A \cdot [C_A]^\alpha [H_2]^\beta [Pd]^\gamma \quad (34)$$

Ideaalilanteessa hydrausreaktio noudattaa ensimmäistä kertalukua eri komponenttien suhteen, jossa vedyn konsentraatio on vakio sen suuren ylimäärän

vuoksi. Palladiumkatalyytin konsentraation oletetaan myös pysyvän vakiona mikäli deaktivoitumista ei tapahdu. Tällöin reaktioyhtälö supistuu ensimmäisen kertaluvun mukaiseksi. Aina ideaalitalanne ei päde, jolloin kertaluku tulee määrittää kokeellisesti.

Kun yhtälöstä 34 otetaan puolittain luonnollisen logaritmi, voidaan kunkin muuttujan suhteen määrittää reaktion kertaluku (yhtälö 35) muiden muuttujien pysyessä vakiona.

$$-\ln r_{A0} = \ln k_A + \alpha \ln[C_A] + \beta \ln[H_2] + \gamma \ln[Pd] \quad (35)$$

Kertaluku määritetään kuvaajalta suoran kulmakertoimesta (α , β ja γ).

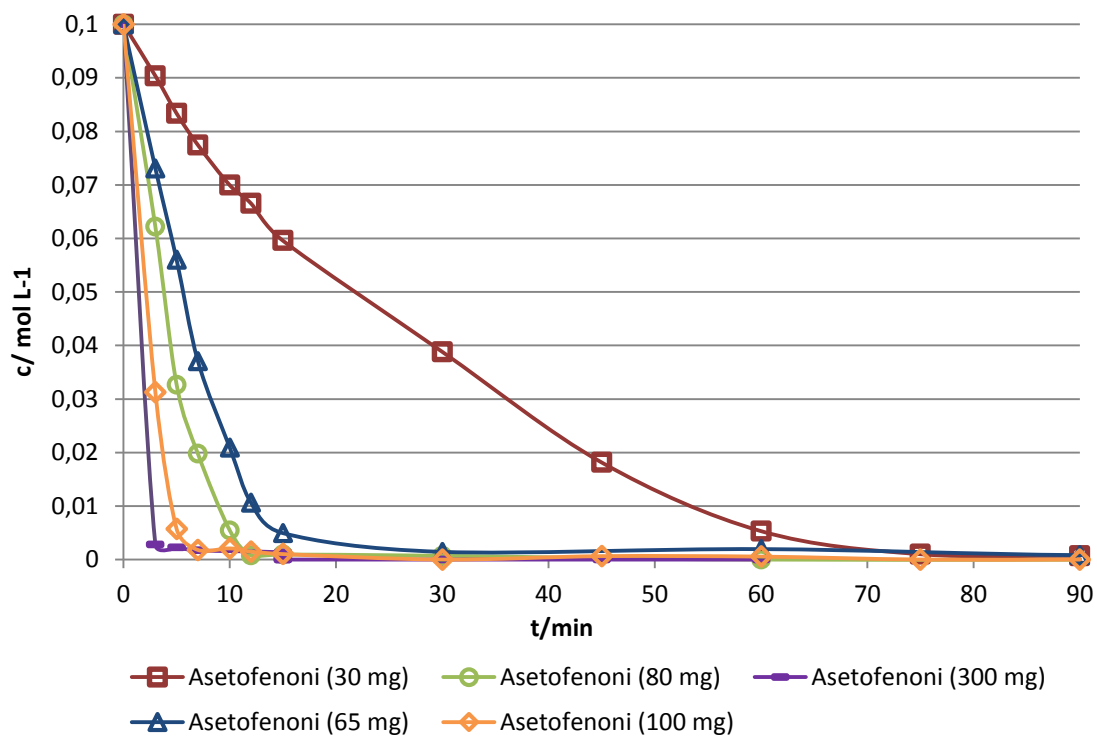
5.3 Esikokeet

Ennen varsinaisia kinetiikkakokeita, suoritettiin esikokeita, joiden tarkoituksena oli määrittää ulkoisen aineensiirron vaikutus asetofenonin hydrauksessa. Aineensiirron vaikutusta tutkittiin suorittamalla kokeita eri katalyytin määrillä ja sekoitusnopeuksilla. Tarkoituksena oli löytää olosuhteet, jossa vedyn aineensiirto ei vaikuta tutkitun reaktion nopeuteen eli reaktionopeus on verrannollinen katalyytin määrään ja riippumaton sekoitusnopeudesta.

Hydrauskokeissa käytettiin katalyyttinä hienojakoista slurry-katalyyttiä. Halkaisijaltaan hyvin pienillä katalyyttipartikkeilla on alhainen Thielen moduulin arvo, jolloin katalyytin huokosdiffuusion syvyyttä kuvaava tehokkuuskertoimen arvo lähestyy yhtä. Tällöin reaktiota rajoittava vaihe, eli hitain vaihe, on pintareaktio eikä huokosdiffuusiota näin ollen tarvitse ottaa huomioon aineensiirron vaikutusta tutkittaessa. [3]

5.3.1 Katalyytin määrän vaikutus reaktioon

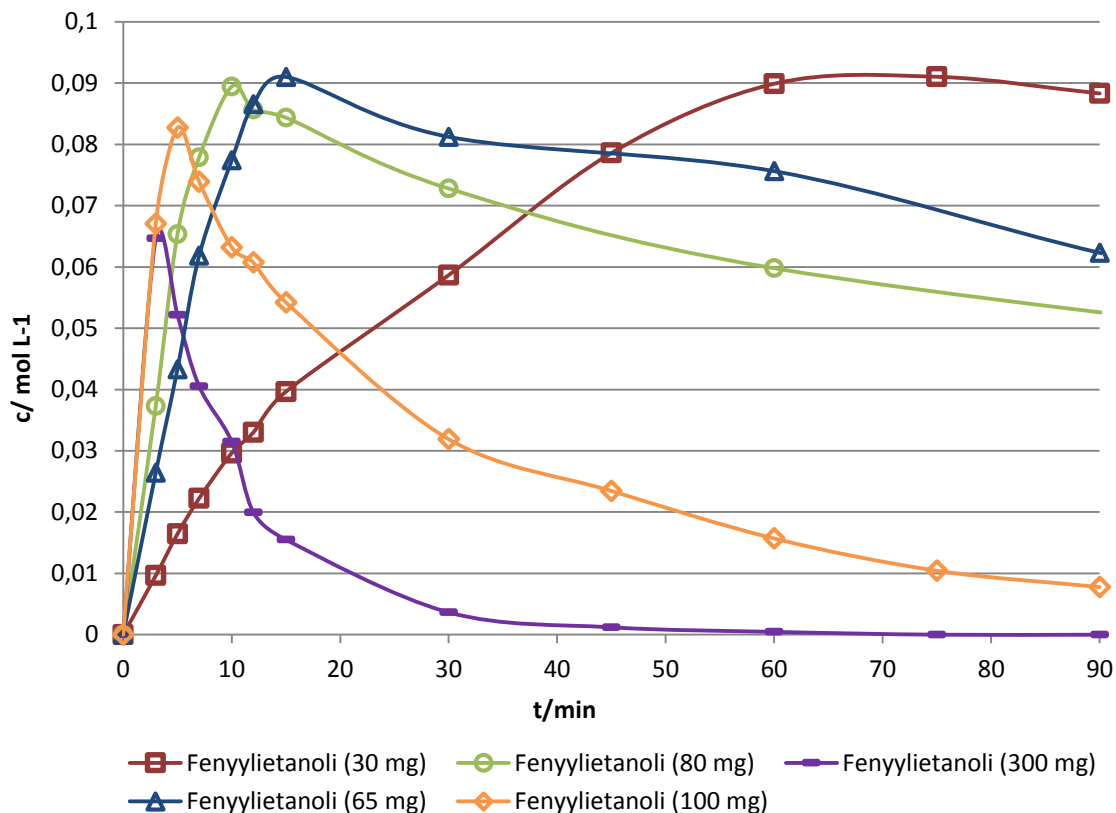
Tutkittiin katalyytin eri määrien vaikutusta asetofenonin hydrausreaktion reaktionopeuteen. Kokeita tehtiin viidellä eri katalyytin määrällä: 30, 65, 80, 100 ja 300 mg. Reaktiot suoritettiin 50 °C lämpötilassa ja 10 bar vetypaineessa. Lähtöaineen konsentraatio oli 0,1 mol/l, reaktioaika 90 minuuttia ja sekoitusnopeus 1200 rpm.



Kuva 17. Katalyytin määrän vaikutus asetofenonin kulumiseen hydrausreaktiossa.

Kuvassa 17 on esitetty katalyytin määrän vaikutus asetofenonin pelkistymiseen hydrausreaktiossa. Katalyytin määrällä on vaikutus asetofenonin pelkistymiseen siten, että reaktio on sitä nopeampi mitä enemmän katalyyttiä reaktiossa on.

Asetofenoni saavuttaa pienemmillä katalyyttimäärillä 100 % konversion noin kolmen tunnin kohdalla, kun taas suurimmilla katalyytin määrillä konversio on jo 90 % 10 minuutin kohdalla ja saavuttaa 100 % konversion jo 30- 45 minuutin kohdalla.

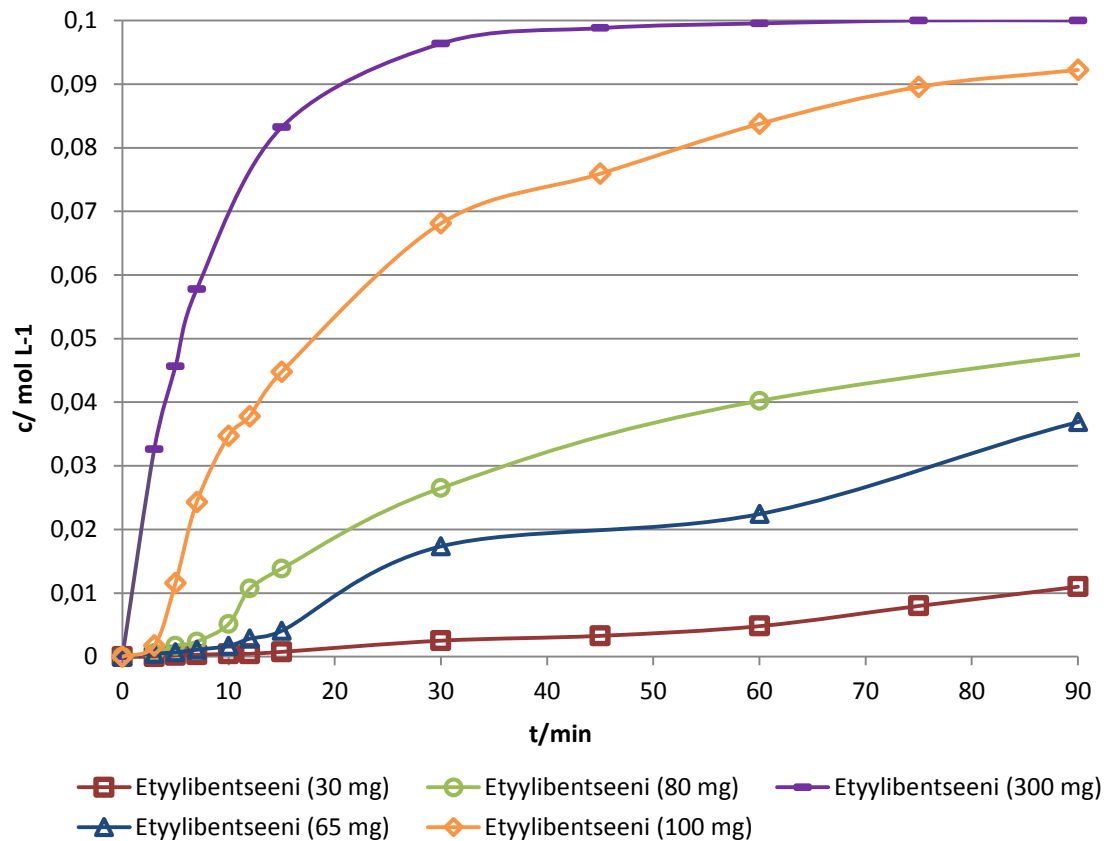


Kuva 18. Katalyytin määrän vaikutus fenyylietanolin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

Kuvat 18 ja 19 kuvaavat tuotteiden muodostumista asetofenonin hydrauksessa. Asetofenoni pelkistyy fenyylietanoliksi ja sen määrä saavuttaa maksiminsa asetofenonin konversion ollessa noin 90 %. Korkeimmilla katalyytin määriä (100 ja 300 mg) on fenyylietanolin konversio reaktion lopussa 95-100 % ja pienemmillä arvoilla (30, 65 ja 80 mg) se jää 10- 45 %:iin.

Etylibentseeniä muodostuu fenyylietanolin hydrogenolysiin seurauksena. Katalyytin määrällä on selkeä vaikutus etylibentseenin muodostumisnopeuteen. Tuotetta syntyy enemmän katalyytin määrän kasvaessa.

Vaikutus reaktionopeuden kasvuun perustuu siihen, että katalyytin määrän kasvaessa kasvaa katalyytin aktiivisten kohtien määrä myös samassa suhteessa. Tällöin vedylle ja substraatille muodostuu enemmän paikkoja reagoida katalyytin pinnalla.



Kuva 19. Katalyytin määrän vaikutus etylibentseenin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

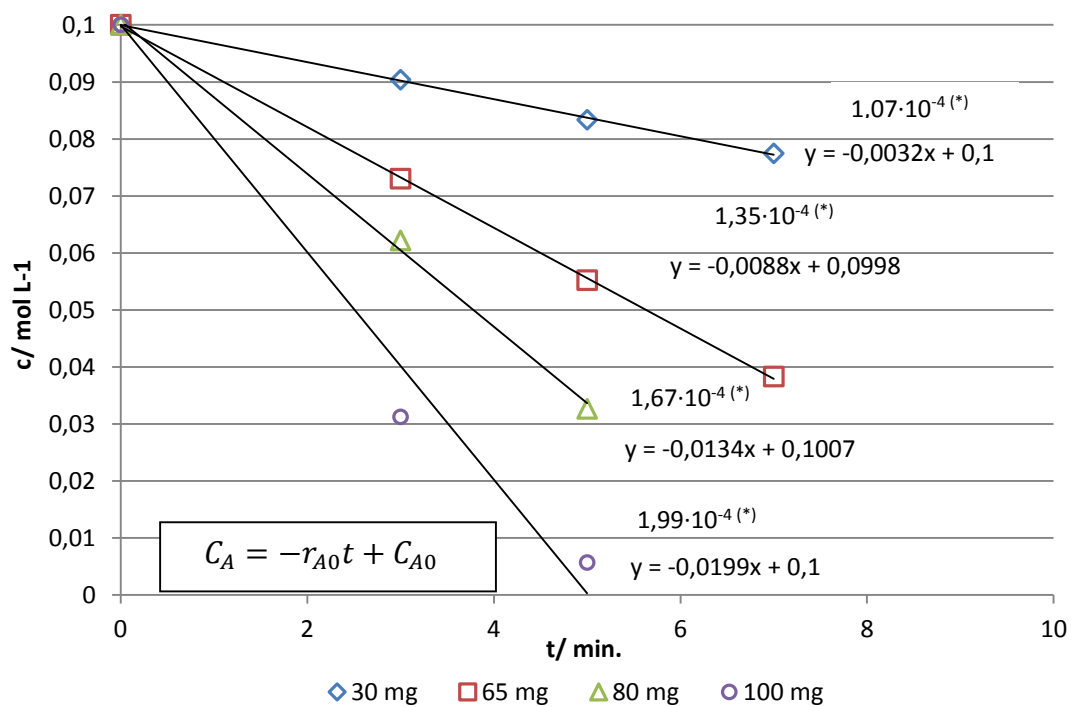
Suoritettujen kokeiden pohjalta määritettiin kortaluku katalyytin suhteen alkunopeuden menetelmällä.

Sovitettiin kuvaajat yhtälön 33 tavoin osoittamaan reaktion kulumista katalyytin määrän suhteen reaktion alussa. Reaktioiden alkunopeuksien arvot voidaan lukea sovitesuorien kulmakertoimista. Eri katalyytin määrillä suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt ovat esiteltynä kuvassa 20.

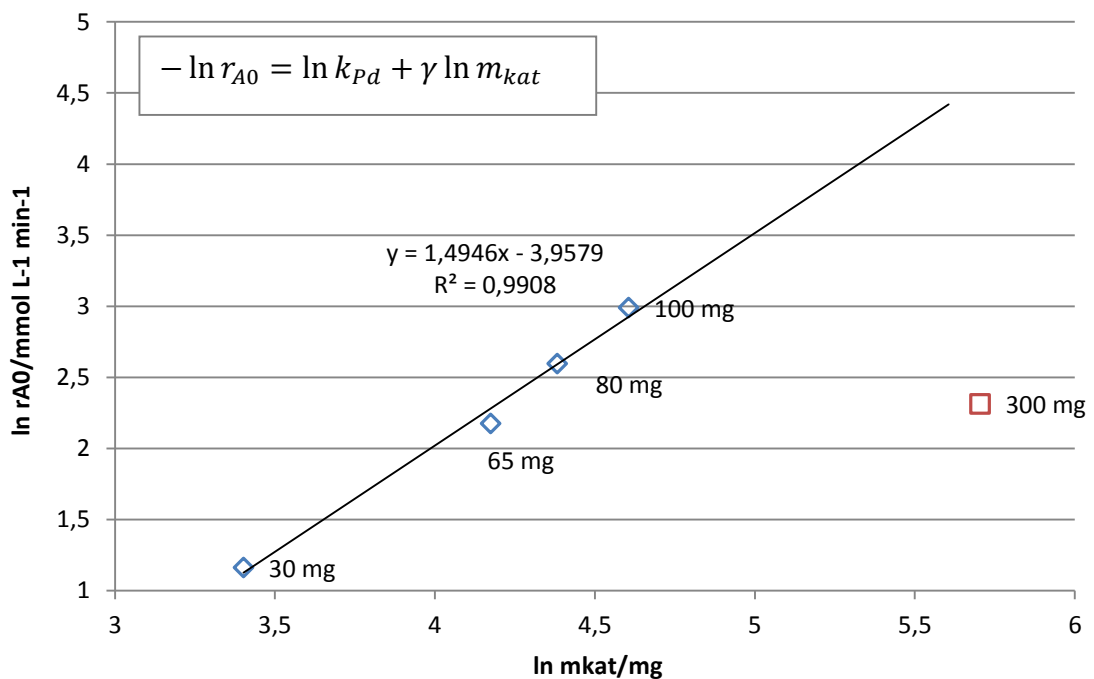
Reaktion kortaluku katalyytin määrän suhteen ratkaistiin johtamalla yhtälöitä 34 ja 35. Kun tiedetään, että reaktiossa muuttujat pidettiin vakiona katalyytin määrää lukuun ottamatta, pätevät tällöin yhtälöt 36 ja 37

$$-r_{A0} = k_{Pd} \cdot m_{kat}^{\gamma} \quad (36)$$

$$-\ln r_{A0} = \ln k_{Pd} + \gamma \ln m_{kat} \quad (37)$$



Kuva 20. Eri katalyytin määrillä suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt ja alkunopeuksien suhde katalyytin määrään $(*)=r_0/m_{\text{kat}}$.



Kuva 21. Sovitesuora hydrausreaktion kertaluvun määrittämiseksi katalyytin suhteen.

Kuvassa 20 määritetyt alkunopeuden arvot sovitettiin suoralle yhtälön 37 mukaisesti, jolloin muodostuvan suoran kulmakertoimesta on nähtävissä reaktion kertaluku γ katalyytin määrän suhteen kuvassa 21.

Reaktion kertaluvuksi katalyytin suhteen saatiin suoralta $\gamma=1,49$.

5.3.2 Sekoitusnopeuden vaikutus

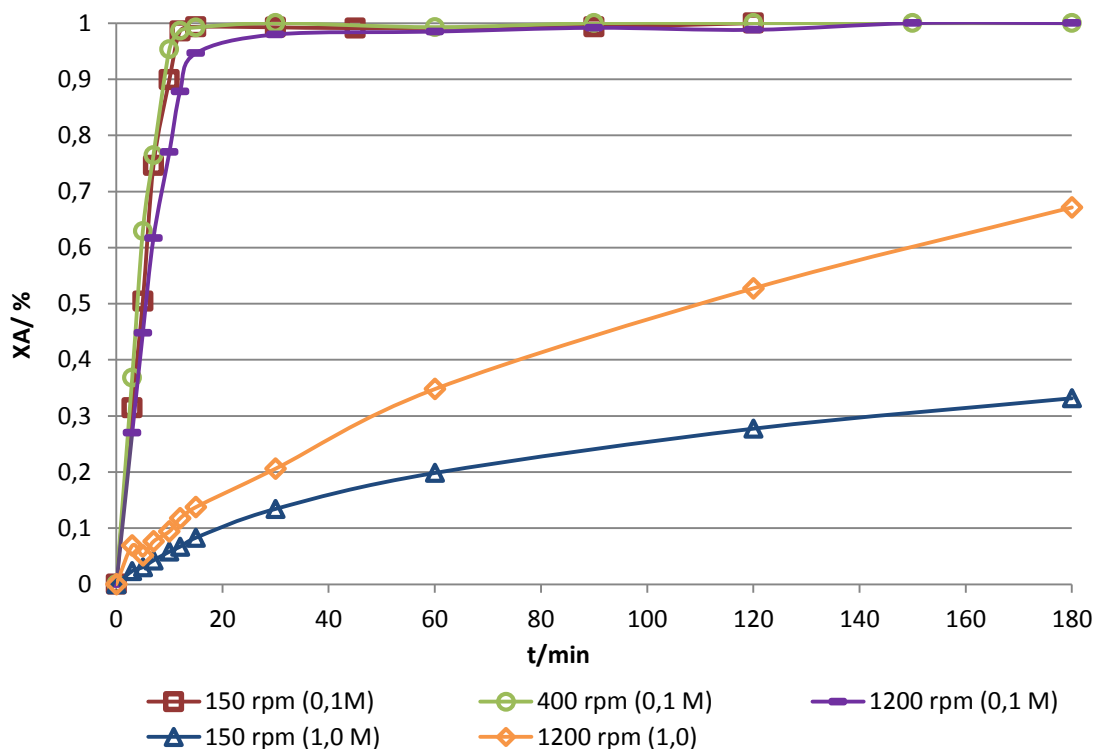
Sekoitusnopeuden vaikutusta hydraus reaktion reaktionopeuteen tutkittiin suorittamalla kokeita eri sekoitusnopeuksilla ja lähtöaineen konsentraatioilla. Reaktiot toteutettiin 0,1 mol/l lähtöainekonsentraatiolla 150 rpm, 400 rpm ja 1200 rpm sekoitusnopeuksissa ja 1,0 mol/l lähtöainekonsentraatiolla 150 rpm ja 1200 rpm sekoitusnopeuksissa.

Kokeiden tuloksia on esitelty kuvassa 22, jossa on kuvattu asetofenonin konversiota eri alkukonsentraation ja sekoitusnopeuden arvoilla ajan funktiona. Kuvasta on havaittavissa, että lähtöaineen alkukonsentraatiolla 0,1 mol/l konversiokuvaajissa ei ole juuri muutosta eri sekoitusnopeuksilla.

Vety kulkeutuu katalyytin pinnalle riittävällä nopeudella ilman, että sillä olisi vaikutusta hydrausreaktion reaktionopeuteen, näin ollen aineensiirto ei oletettavimmin vaikuta reaktioon matalilla konsentraatioilla.

Kuitenkin lähtöainekonsentraatiolla 1,0 mol/ tehdyissä kokeissa on huomattavissa muutosta asetofenonin konversiossa sekoitusnopeutta muutettaessa. Hitaammalla sekoitusnopeudella reaktio on selkeästi hitaampi.

Vetyä ei pääse liukenemaan tarpeeksi nestefaasiin sekoituksen ollessa hidas, jolloin sitä ei kulkeudu katalyytin pinnalle tarvittavalla nopeudella. Tämä voi johtua joko vedyn kaasuneste aineensiirrosta tai aineensiirrosta katalyyttipartikkeleiden ulkopinnalla.



Kuva 22. Sekoitusnopeuden vaikutus asetofenonin konversioon.

5.3.3 Aineensiirron vaikutus asetofenonin hydrauksessa

Aineensiirron merkitys voitiin havaita tutkimalla katalyytin määrän ja sekoitusnopeuden vaikutusta asetofenonin hydrausreaktion nopeuteen. Teorian mukaan aineensiirto ei rajoita reaktiota, jos reaktionopeus kasvaa verrannollisesti katalyytin määrän suhteen eikä sekoitusnopeudella ole vaikutusta reaktionopeuteen.

Katalyytin määrällä oli selkeä vaikutus hydrausreaktion nopeuteen, reaktionopeus kasvoi katalyytin määrän kasvaessa. Vaikutus reaktionopeuden kasvuun perustuu siihen, että katalyytin määrän kasvaessa kasvaa katalyytin aktiivisten kohtien määrä myös samassa suhteessa. Tällöin vedylle ja substraatille muodostuu enemmän paikkoja reagoida katalyytin pinnalla.

Katalyytin määrän kaksinkertaistuesssa hydrausreaktion nopeus 2,5 –kertaistui, joka on nähtävissä kuvissa 21 ja 22. Syy ei johdu aineensiirron rajoittamisesta reaktiossa, vaan mahdollisesti katalyytin deaktivoitumisen ja kilpailevan adsorption aiheuttamasta

ilmiöstä. Katalyytin deaktivoituminen voi johtua lähtöaineen tai jonkin tuotteen oglimerisoitumisesta katalyytin pinnalle, vieden siitä samalla aktiivisia paikkoja ja vähentäen katalyytin aktiivisuutta. Katalyytin määrän kasvaessa oglimerisaation vaikutus ei ole niin voimakas, joka selittäisi reaktionopeuden suhteellisen kasvun suuremmilla katalyyttimäärillä. Lisäksi konsentraatio-aika-kuvaajat (kuvat 17-19) osoittavat, että katalyytin pinnalla tapahtuu kilpailevaa adsorptiota, jossa katalyytti suosii ketonin hydrautumista fenyylietanoliksi ennen sen hydrogenolysoitumista etyylibentseeniksi. Hydrogenolyysissa muodostuva vesi ei siis voi olla syy katalyytin deaktivoitumiseen, koska deaktivoitumista tapahtuu jo reaktion alussa. Ilmiötä on tutkinut kirjallisuudessa myös *Thakar, N., et al.*, työryhmä 4- isobutyyliaasetofenonin kohdalla. Deaktivoitumisen syyksi on havaittu osassa tutkimuksista 4- isobutyyliaasetofenonin oglimerisoituminen sekä Pd/C -katalyyttiä käytettäessä tuotteeksi syntyvän 4-isobutyylistyreenin oglimerisoituminen katalyytin pinnalle. [58, 59]

Kuvan 22 konversiokuvaajista voi havaita, ettei sekoituksella ollut asetofenonin alkukonsentraatiolla (0,1 mol/l) tehdyissä hydrauskokeissa vaikutusta reaktion nopeuteen. Vety dispergoituu kaasufaasista nestefaasiin ja siellä katalyytin pinnalle riittävällä nopeudella ilman, että sillä olisi vaikutusta hydrausreaktion nopeuteen.

Kuitenkin suuremmalla asetofenonin alkukonsentraatiolla (1,0 mol/l) tehdyillä kokeilla on huomattavissa vaikutusta reaktionopeuteen sekoitusnopeuden muuttuessa. Pienemmällä sekoitusnopeudella (400 rpm) on hitaampi reaktionopeus kuin nopeammalla (1200 rpm) sekoitusnopeudella tehdyssä kokeessa. Kaasua ei pääse liukenemaan tarpeeksi nestefaasiin sekoituksen ollessa hidas, jolloin sitä ei kulkeudu katalyytin pinnalle tarpeeksi nopeasti.

Esikokeiden pohjalta voidaan todeta, ettei aineensiirto rajoita asetofenonin hydrausreaktiota alhaisella asetofenonin konsentraatiolla.

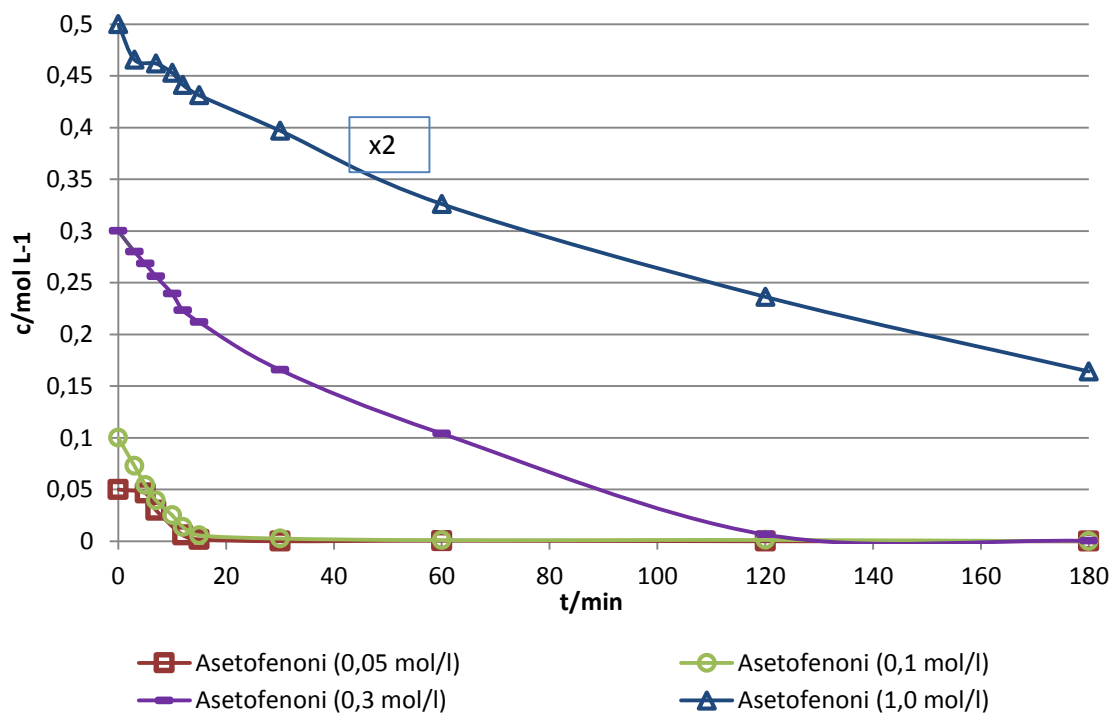
5.4 Lähtöaineen konsentraation vaikutus reaktioon

Konsentraation vaikutusta hydrausreaktion reaktionopeuteen tutkittiin suorittamalla kokeita neljällä eri lähtöaineen konsentraatiolla: 0,05 mol/l, 0,1 mol/l, 0,3 mol/l ja 1,0 mol/l liuoksilla. Muuten reaktio-olosuhteet pidettiin vakiona, paineen ollessa 10 bar, lämpötila 50 °C ja katalyytin määrä 65 mg. Reaktioaika oli 180 minuuttia ja sekoitusnopeus 1200 rpm.

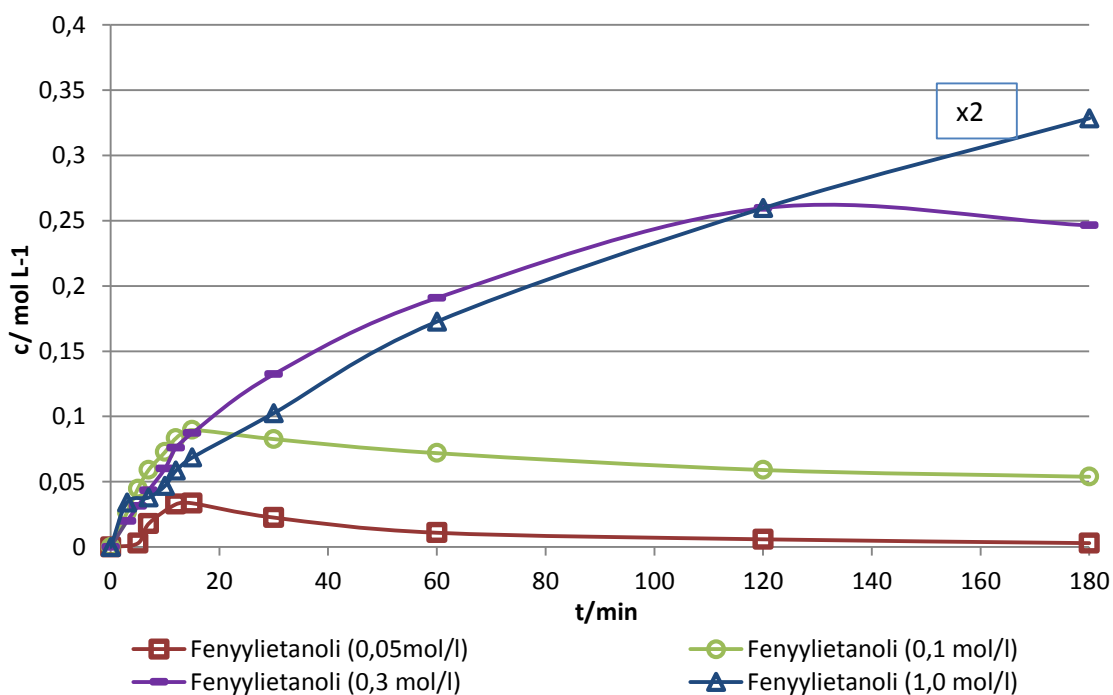
Kuvissa 23-25 on kuvattuna konsentraatio-aika-kuvaajissa, hydrausreaktiossa tapahtuva asetofenonin pelkistyminen sekä tuotteiden muodostuminen eri alkukonsentraation arvoilla. Matalilla konsentraation arvoilla (0,05 mol/l ja 0,1 mol/l) reaktiot ovat todella nopeita ja saavuttavat 100 % konversion asetofenonin suhteen jo noin 18 minuutin kohdalla. Alkukonsentraatiolla 0,05 mol/l tehdyissä kokeissa myös fenyylietanoli saavuttaa lähes 100 % konversion. Korkeammilla konsentraation arvoilla reaktionopeudet alkavat selvästi hidastumaan, alkukonsentraatiolla 0,3 mol/l saavutetaan vielä 100 % konversio, mutta alkukonsentraatiolla 1,0 mol/l sitä ei enää saavuteta.

Asetofenonin lähtökonsentraation arvolla 0,05 mol/l suoritettujen hydraukokeiden tuloksista on havaittavissa, että mittauspisteet muodostavat niin sanotun s-käyrän reaktion alussa. Syy tähän saattaa olla mahdollinen mittausvirhe nollanäytteessä, joka vääristää tuloksia. Toinen mahdollinen syy voi olla, että näin alhaisilla lähtöaineen konsentraatioilla vedyn aineensiirto pyrkii rajoittamaan reaktiota.

Korkeammilla asetofenonin alkukonsentraation arvoilla liuenneen vedyn määrä ei riitä hydraamaan lähtöainetta samalla nopeudella kuin matalemmilla konsentraatioilla. Tästä johtuen reaktionopeus hidastuu eli havaittu reaktionopeus on riippuvainen vedyn aineensiirrosta.



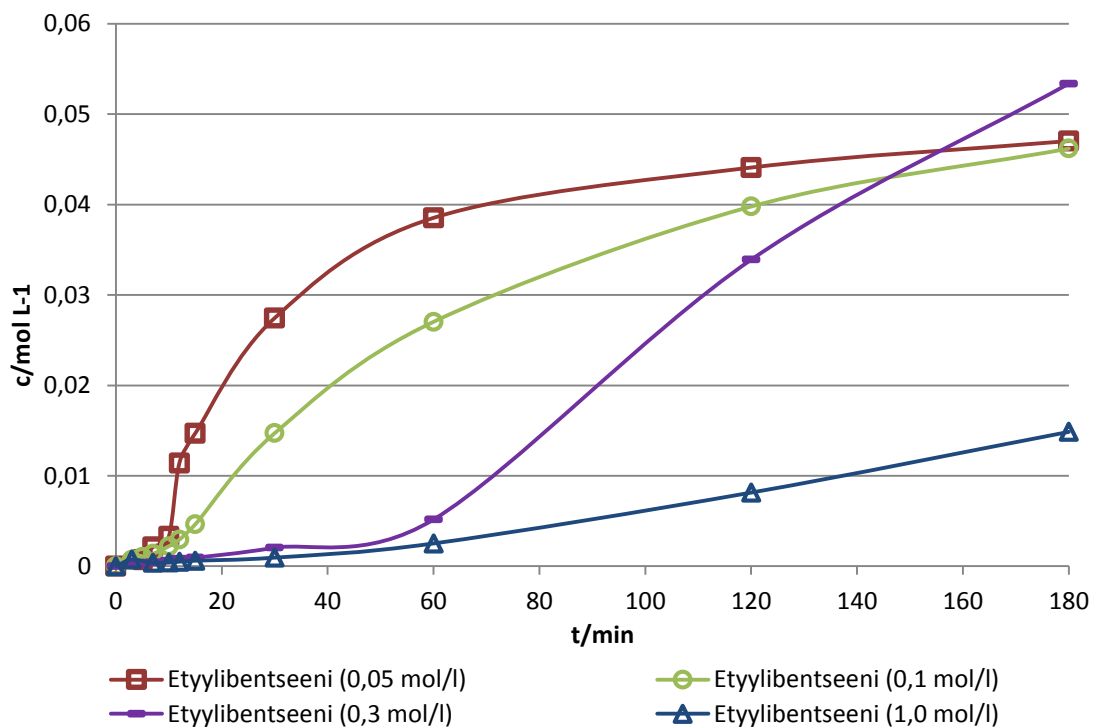
Kuva 23. Lähtöaineen alkukonsentraation vaikutus asetofenonin pelkistymiseen hydrausreaktiossa.



Kuva 24. Lähtöaineen alkukonsentraation vaikutus fenyylietanolin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

Asetofenonin lähtökonsentraation arvolla 0,05 mol/l suositun hydraukokeen tuloksista on havaittavissa, että mittauspisteet muodostavat niin sanotun s-käyrän reaktion alussa. Syy tähän saattaa olla mahdollinen mittausvirhe nollanäytteessä, joka vääristää tuloksia. Toinen mahdollinen syy voi olla, että näin alhaisilla lähtöaineen konsentraatioilla aineensiirto pyrkii rajoittamaan reaktiota.

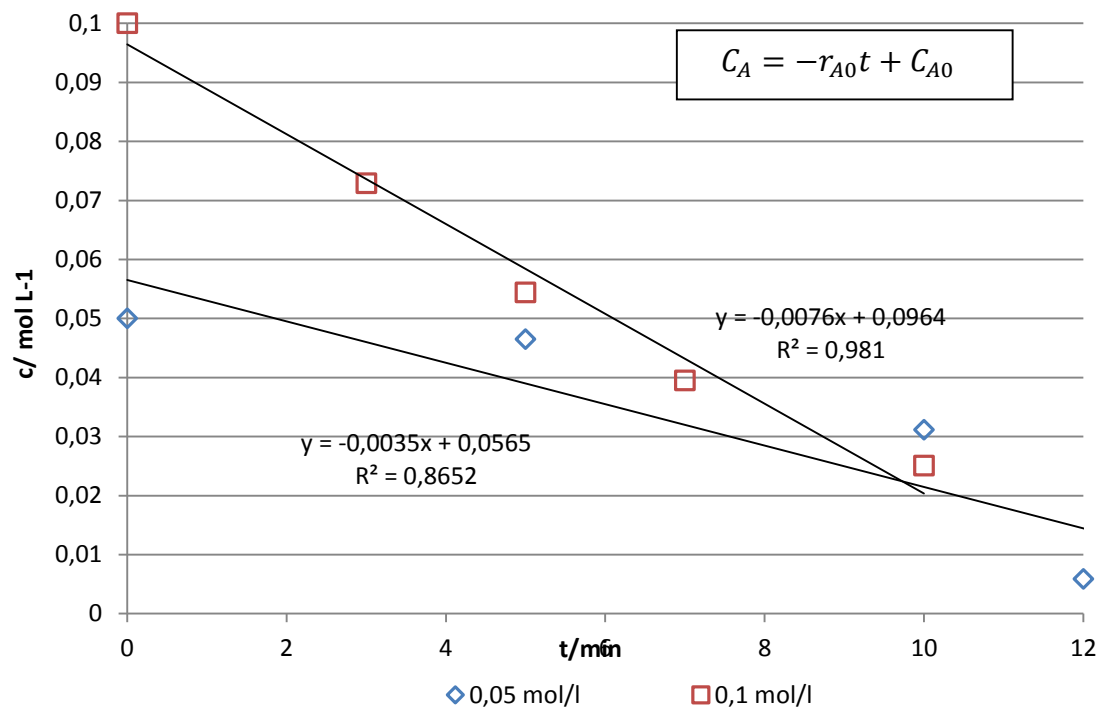
Korkeammilla asetofenonin alkukonsentraation arvoilla liuenneen vedyn määrä ei riitä hydraamaan lähtöainetta samalla nopeudella kuin matalemmilla konsentraatioilla. Tästä johtuen reaktionopeus hidastuu eli havaittu reaktionopeus on riippuvainen vedyn aineensiirrosta.



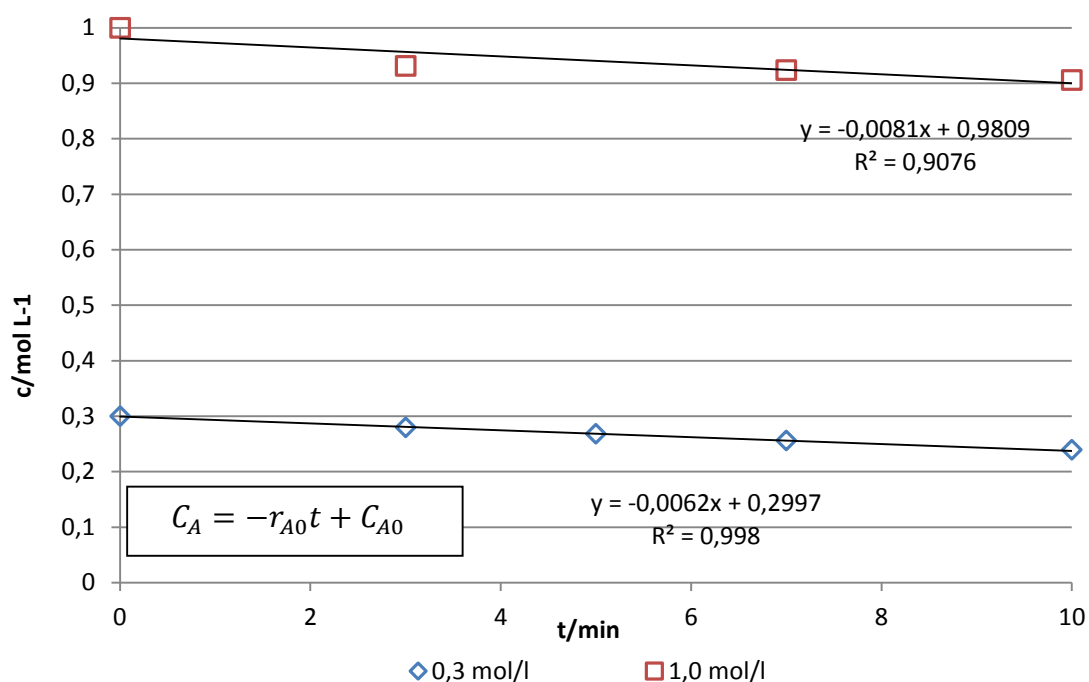
Kuva 25. Lähtöaineen alkukonsentraation vaikutus etylibentseenin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

Konsentraatiokokeiden pohjalta määritettiin asetofenonin hydrausreaktiolle kertaluku lähtöaineen konsentraation suhteen alkunopeuden menetelmällä.

Sovitettiin kuvaajat yhtälön 33 tavoin osoittamaan reaktion kulumista asetofenonin alkukonsentraation suhteen reaktion alussa. Reaktioiden alkunopeuksien arvot luetaan sovitesuorien kulmakertoimista. Eri alkukonsentraatioiden arvoilla suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt ovat esiteltyinä kuvissa 26 ja 27.



Kuva 26. Asetofenonin alkukonsentraation, 0,05 mol/l ja 0,1 mol/l, arvoilla suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt.



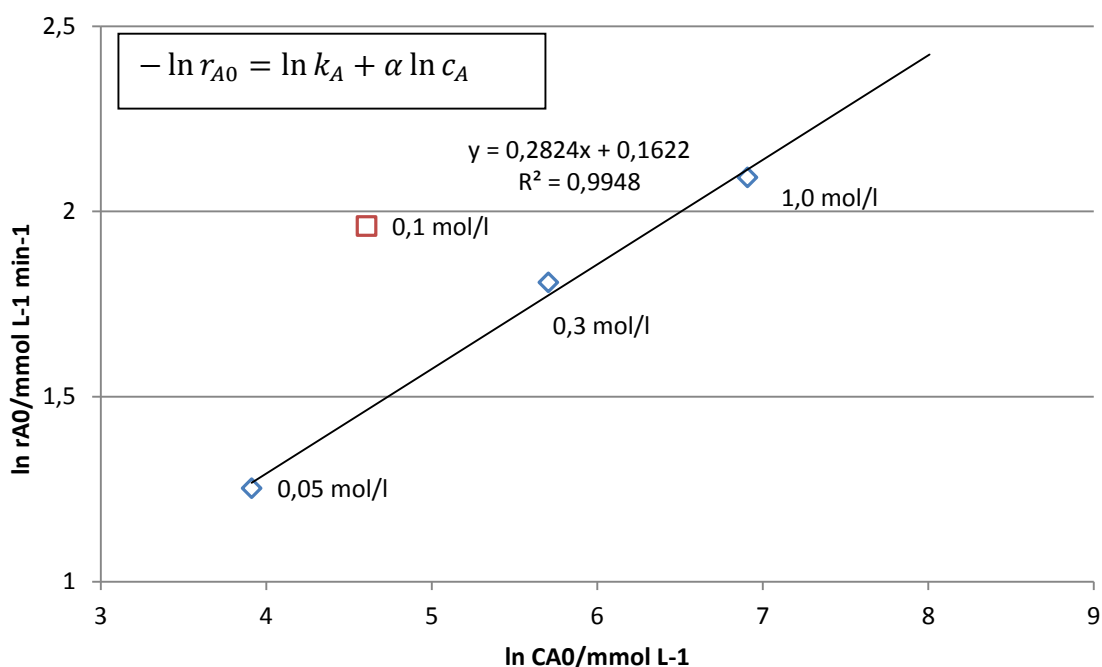
Kuva 27. Asetofenonin alkukonsentraation, 0,3 mol/l ja 1,0 mol/l, arvoilla suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt.

Reaktion kertaluku asetofenonin alkukonsentraation suhteen ratkaistiin johtamalla yhtälöitä kaksi ja kolme. Kun tiedetään, että reaktiossa muut muuttujat pidettiin vakiona asetofenonin alkukonsentraatiota lukuun ottamatta, niin tällöin pätevät yhtälöt 38 ja 39.

$$-r_{A0} = k_A \cdot c_A^\alpha \quad (38)$$

$$-\ln r_{A0} = \ln k_A + \alpha \ln c_A \quad (39)$$

Kuvissa 26 ja 27 määritetyt alkunopeuden arvot sovitettiin suoralle yhtälön 39 mukaisesti, jolloin muodostuvan suoran kulmakertoimesta on nähtävissä reaktion kertaluku α asetofenonin alkukonsentraation suhteen. Sovitesuora on esiteltyä kuvassa 28.



Kuva 28. Sovitesuora hydrausreaktion kertaluvun määrittämiseksi konsentraation suhteen.

Reaktion kertaluvuksi konsentraation suhteen saatiin suoralta $\alpha=0,28$.

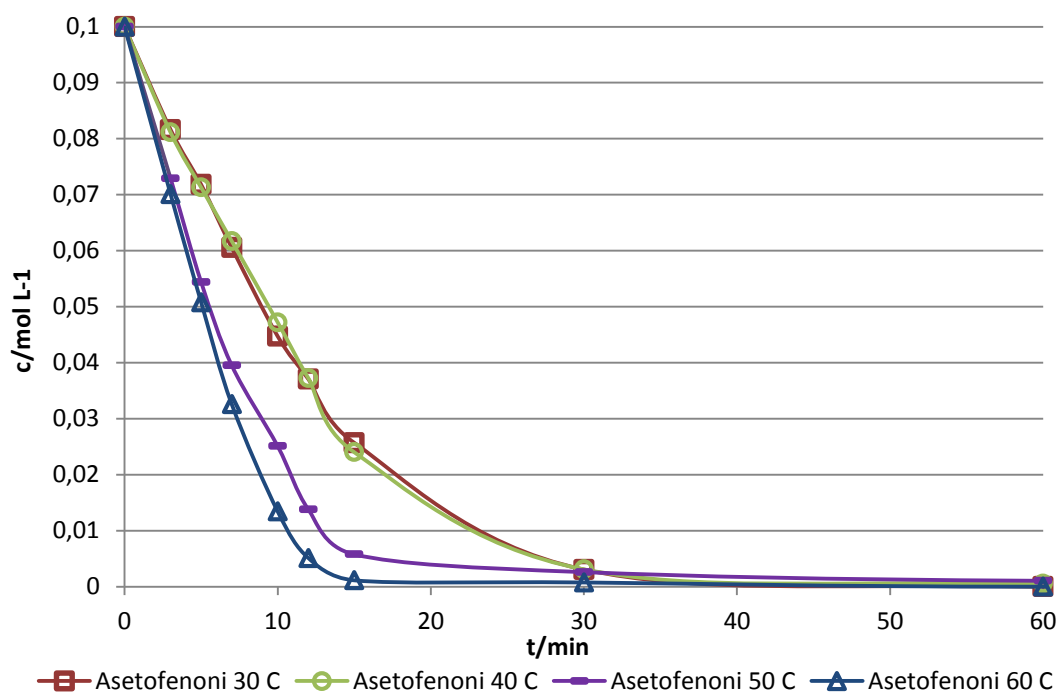
5.5 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutusta hydrausreaktion reaktionopeuteen tutkittiin suorittamalla kokeita neljällä eri lämpötilan arvolla: 30 °C, 40 °C, 50 °C ja 60 °C. Muuten reaktioolosuhteet pidettiin vakiona, paineen ollessa 10 bar, lähtöaineen konsentraation 0,1 mol/l ja katalyytin määrä 65 mg. Kuvisa 29-31 on kuvattuna konsentraatio-aika-kuvaajissa hydrausreaktiossa tapahtuva asetofenonin pelkistyminen sekä tuotteiden muodostuminen eri lämpötilan arvoilla.

Asetofenoni pelkistyi todella nopeasti, konversion ollessa parhaimmillaan 90 % jo noin 12 minuutin kohdalla. Kullakin kokeella saavutettiin asetofenonin 100 % konversio. Reaktiolla oli sitä nopeampi reaktionopeus asetofenonin suhteen mitä korkeampi oli reaktiolämpötila. Tämä pätee myös tuotteiden, fenyylietanolin sekä etyylibentseenin syntymiseen aina noin 60 minuuttiin saakka. Tämän jälkeen korkeimmissa lämpötiloissa fenyylietanolin pelkistyminen selvästi hidastuu ja etyylibentseeniä

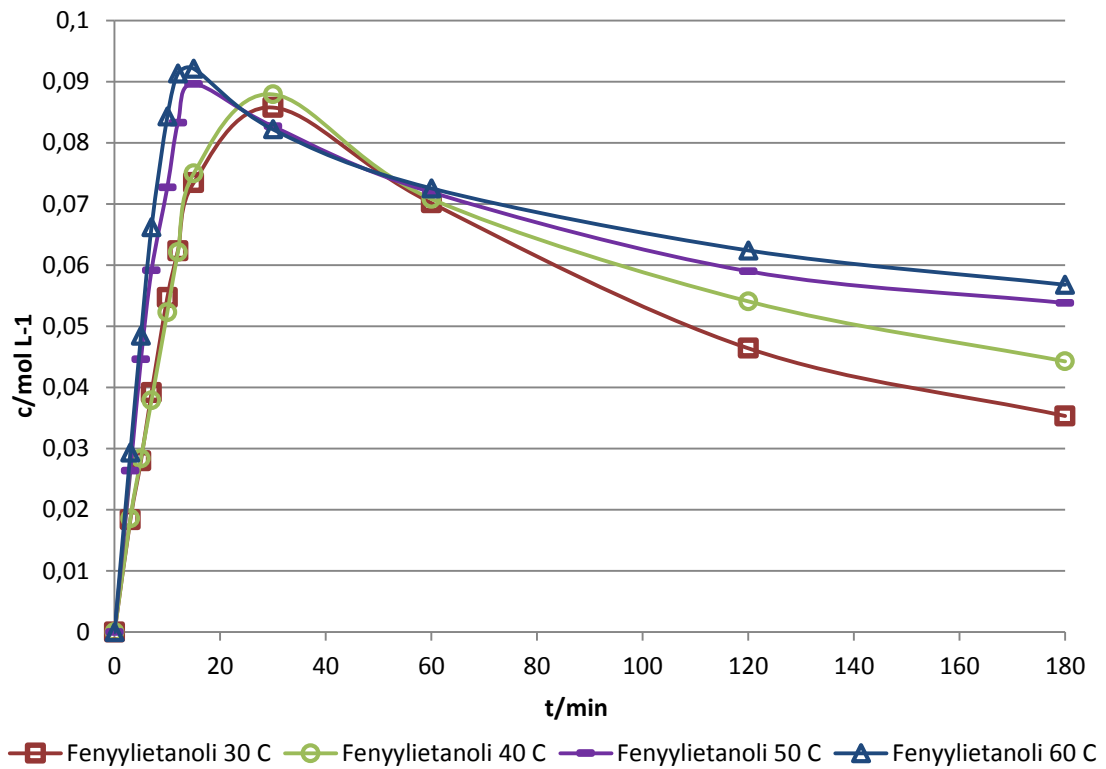
muodostuu vähemmän. Näin ollen reaktioajan lopulla etyylibentseeniä oli muodostunut enemmän matalemmissa reaktiolämpötiloissa tehdyissä kokeissa (30 °C ja 40 °C) ja vähiten korkeimmissa lämpötiloissa.

Alhaisemmillä lämpötilan arvoilla (30 °C ja 40 °C) suoritetuissa kokeissa voi huomata, että lämpötilojen välillä ei juuri ole eroa hydrausreaktioiden nopeuksissa asetofenia pelkistettäessä. Tuotejakaumassa lämpötilojen välillä on kuitenkin pientä eroa. Voidaan siis todeta, että lämpötilalla on vaikutus reaktioon myös alhaisilla lämpötilan arvoilla.

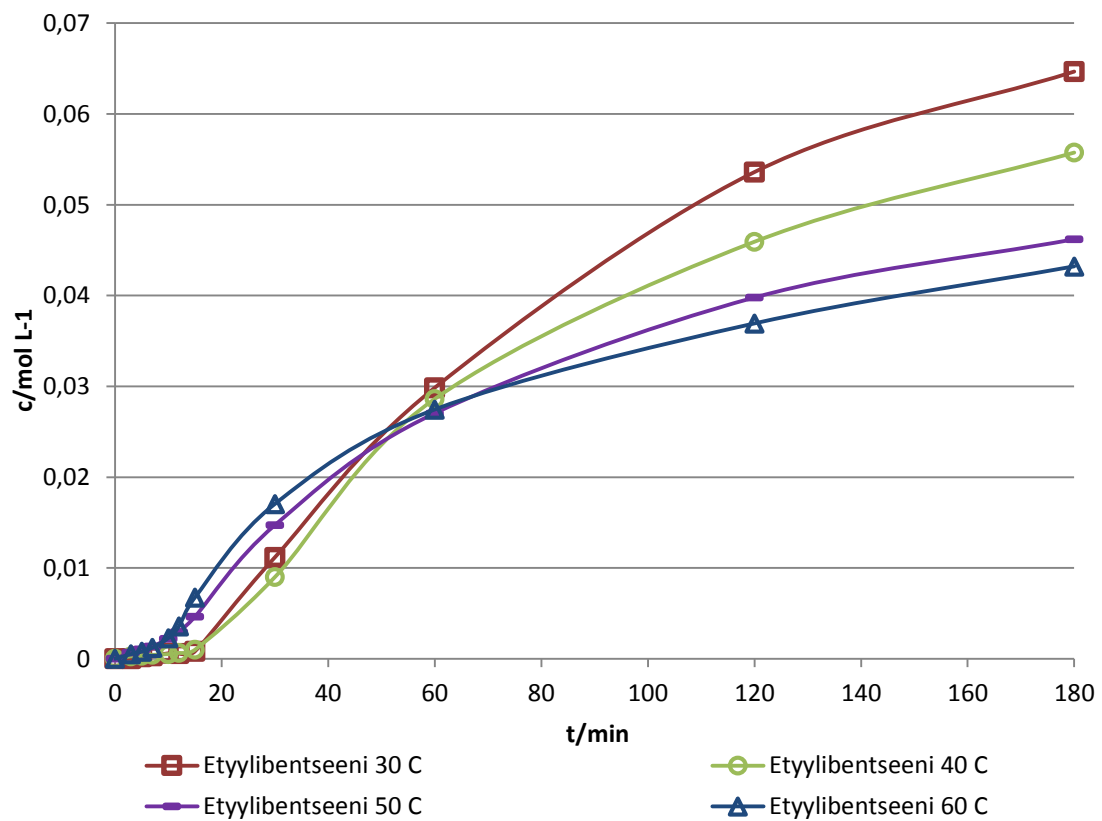


Kuva 29. Lämpötilan vaikutus asetofenonin pelkistymiseen hydrausreaktiossa.

Reaktionopeuden hidastuminen fenyylietanolin hydrogenolyysissä voi viitata katalyytin deaktivoitumiseen. Toinen mahdollinen syy reaktionopeuden hidastumiseen voi olla jonkin toisen tuotteen muodostuminen.



Kuva 30. Lämpötilan vaikutus fenyylietanolin muodostumiseen hydrausreaktiossa.



Kuva 31. Lämpötilan vaikutus etylibentseenin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

Eri lämpötiloissa tehtyjen hydrauskokeiden pohjalta voidaan määrittää reaktion aktivoitumisenergia E_a . Aktivoitumisenergia kertoo kuinka paljon energiaa tarvitaan reaktion käynnistämiseen. Tämä lisäksi aktivoitumisenergian avulla voidaan selvittää lämpötilariippuvuus reaktion reaktionopeuteen. Mitä korkeampi aktivoitumisenergian arvo reaktiolla on, sitä enemmän lämpötilalle on vaikutusta reaktionopeuteen.

Aktivoitumisenergia voidaan määrittää Arheniuksen yhtälöstä (yhtälö 41).

$$k_A = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (41)$$

Kun tiedetään, että kaavan 34 mukaan:

$$-r_{A0} = k_A \cdot [C_A]^\alpha [H_2]^\beta [Pd]^\gamma$$

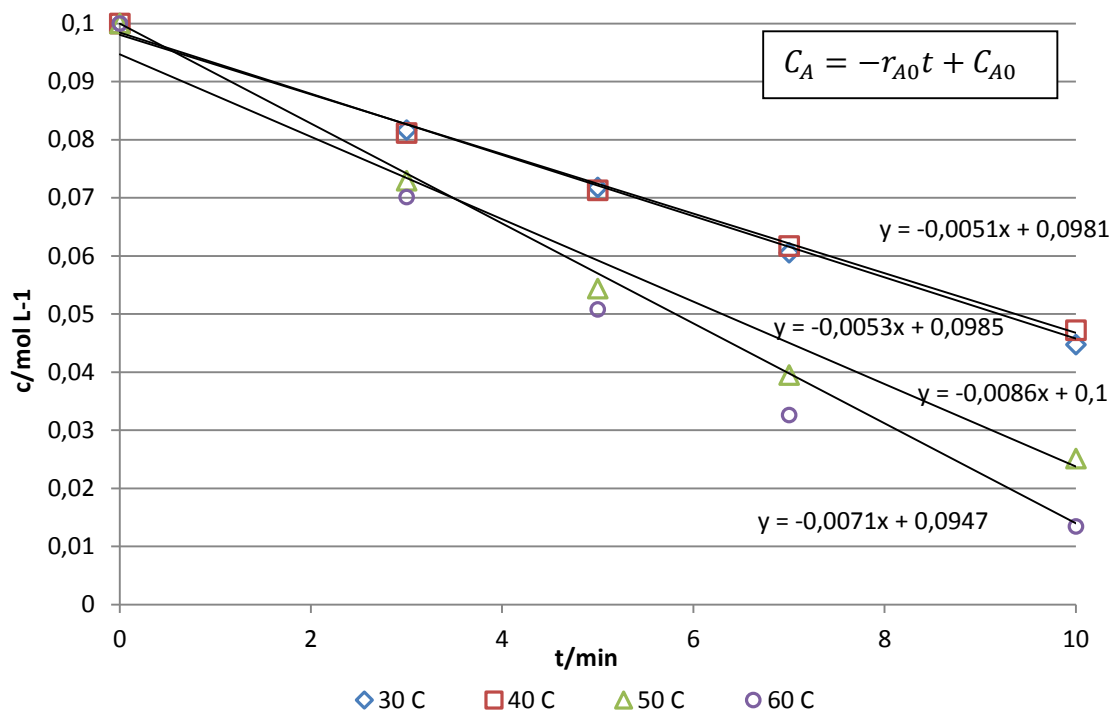
$[C_A]^\alpha$ on vakio alkunopeuden osalta ja $[H_2]^\beta$ sekä $[Pd]^\gamma$ ovat vakioita koko reaktion ajan. Nämä vakiot eivät ole lämpötilariippuvaisia ja voidaan jättää tässä yhteydessä huomiotta ($K_A \cdot A$ sijaan käytetään vain Arheniuksen vakiota A). Tilannetta voidaan kutsua näennäiseksi aktivoitumisenergiaksi ja noudattaa tällöin yhtälöä 42. [60]

$$-r_{A0} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \{E_a = \text{kJ/mol}\} \quad (42)$$

Reaktion alkunopeus - r_{A0} määritetään suoran yhtälöltä alkunopeuden menetelmää käyttäen, yhtälön 33 tavoin. Eri lämpötiloissa suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuoran yhtälöt ovat esiteltynä kuvassa 32.

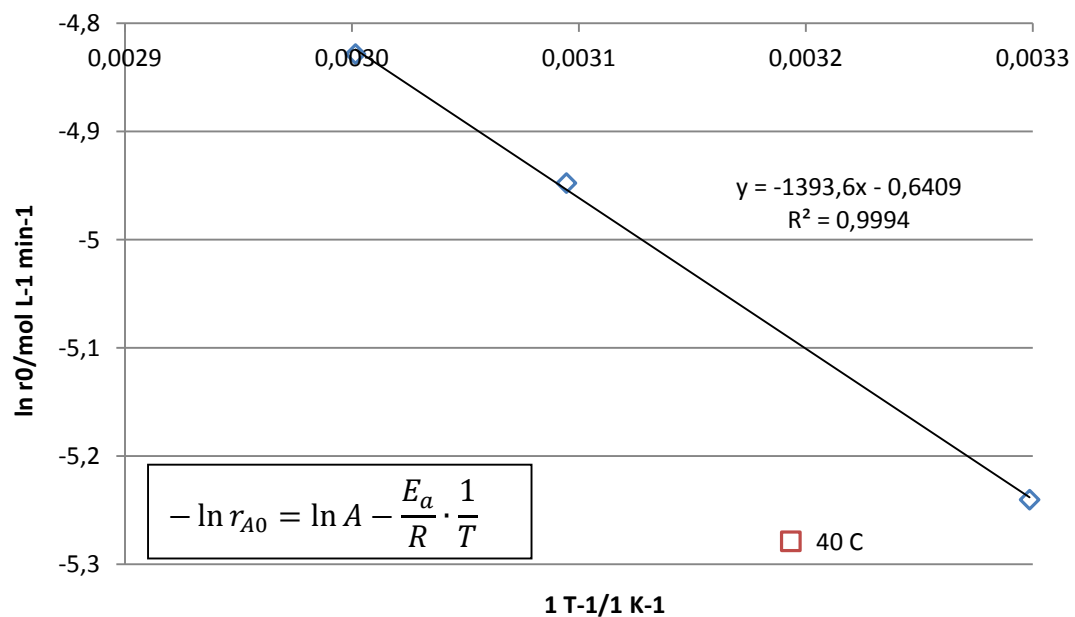
Kun yhtälöstä 42 otetaan vielä luonnollinen logaritmi puolittain, saadaan reaktiolle alkunopeuksien avulla määritettyä aktivoitumisenergia. Syntyvän sovitesuoran yhtälö noudattaa tällöin yhtälöä 43.

$$-\ln r_{A0} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (43)$$



Kuva 32. Eri lämpötiloissa suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt

Sovitetaan alkunopeuksien logaritmit suoralle $1/T$:n funktiona (kuva 33). Lämpötilassa 40 °C suoritettun hydrauskokeen alkunopeuden arvo ei sovi kuvaajalle.



Kuva 33. Sovitesuora aktivoitumisenergian määrittämiseksi.

Suoran yhtälöltä ratkaistaan E_a :

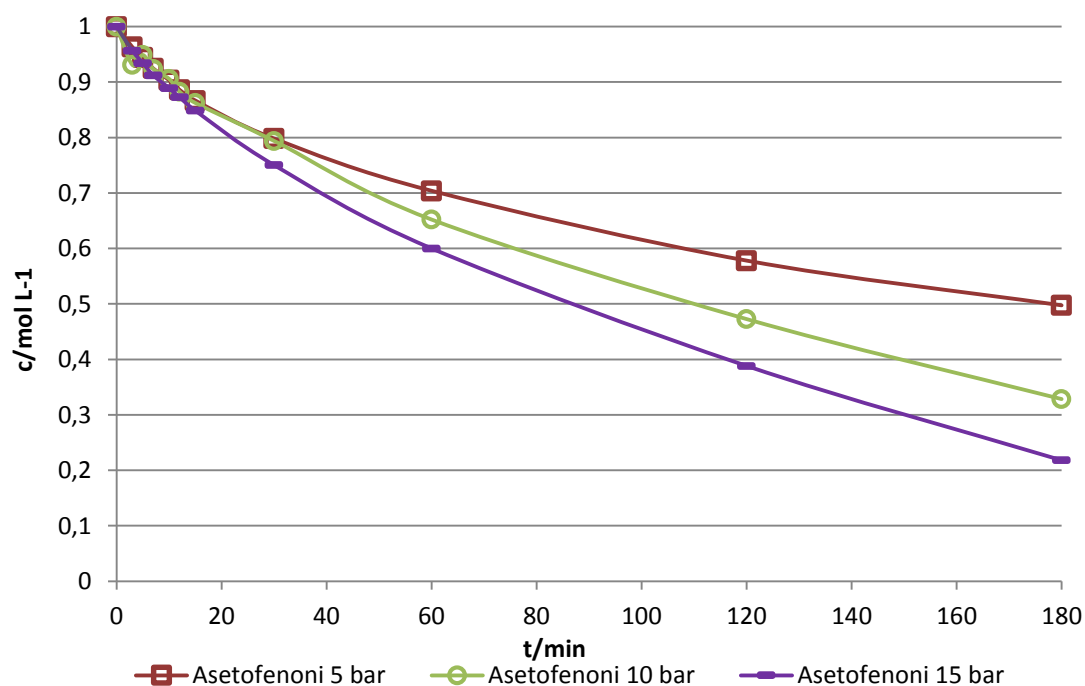
$$\frac{-E_a}{RT} = -1393,6$$

$$E_a = -(-1393,6) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \text{K} = 11586,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 11,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Aktivoitumisenergian arvo on hyvin alhainen, joten voidaan todeta, että reaktio ei ole riippuvainen lämpötilasta, mutta aineensiirto saattaa rajoittaa reaktiota. Jotta reaktio toimisi kineettisellä alueella, tulisi aktivoitumisenergian E_a olla 60-100 kJ/mol [61].

5.6. Vedyn paineen vaikutus reaktioon

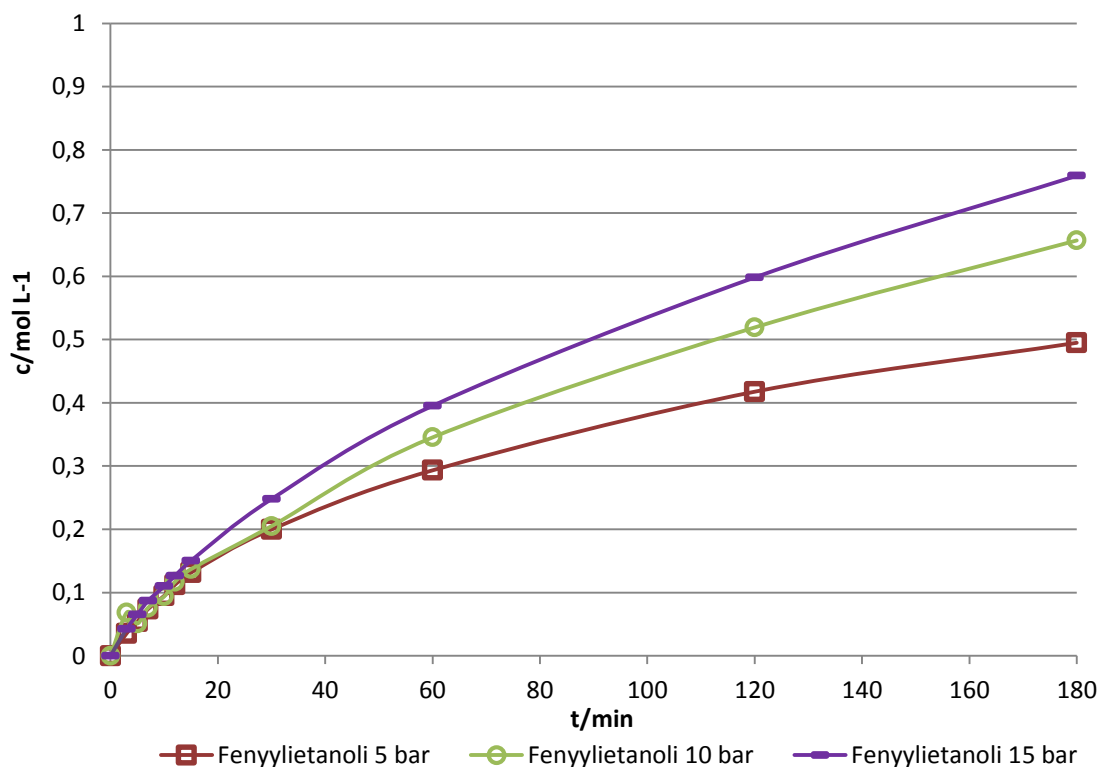
Vedyn paineen vaikutusta hydrausreaktion reaktionopeuteen tutkittiin suorittamalla kokeita vedyn eri paineen arvoilla: 5 bar, 10 bar ja 15 bar. Muuten reaktio-olosuhteet pidettiin vakiona, lämpötilan ollessa 50 °C, lähtöaineen konsentraation 1,0 mol/l ja katalyytin määrä 65 mg. Reaktioaika oli 180 minuuttia. Kuvissa 34-37 on kuvattuna konsentraatio-aika-kuvaajissa, hydrausreaktiossa tapahtuva asetofenonin pelkistymisen sekä tuotteiden muodostuminen paineen eri arvoilla.



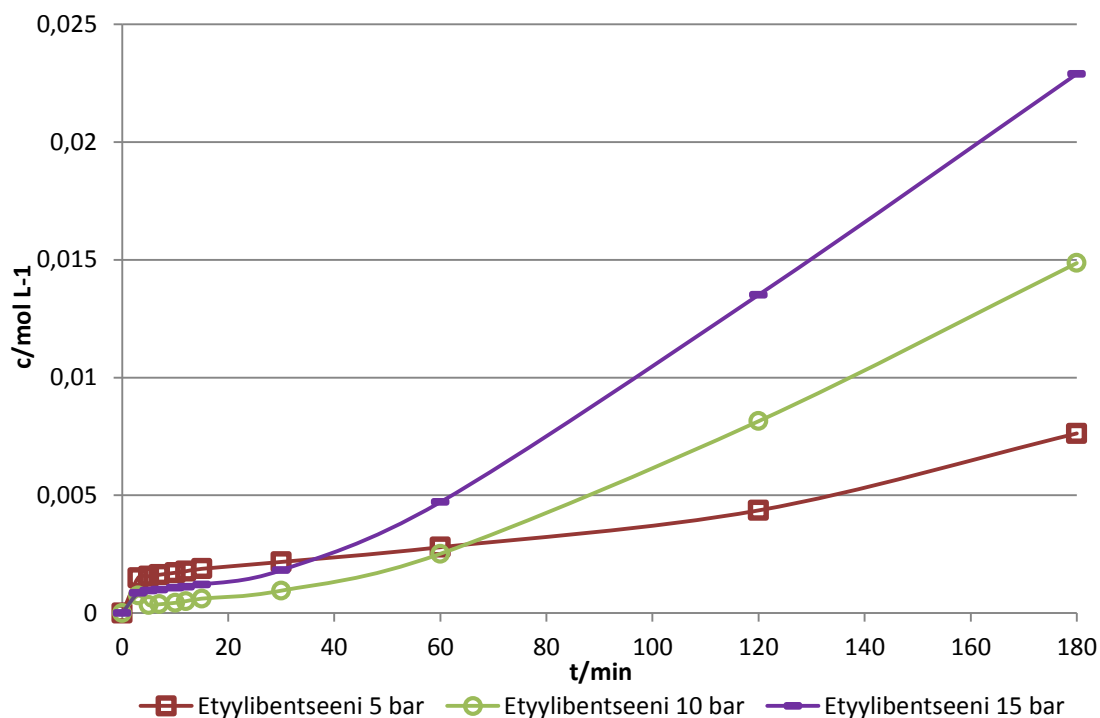
Kuva 34. Paineen vaikutus asetofenonin pelkistymiseen hydrausreaktiossa.

Reaktionopeus kasvaa asetofenonin suhteen vedyn paineen kasvaessa, jolloin myös välituotetta muodostuu enemmän korkeimmilla paineen arvoilla. Reaktionopeuden kasvu vedyn paineen noustessa perustuu siihen, että paineen kasvaessa myös liuenneen vedyn määrä liuoksessa kasvaa. Liuenneen vedyn määrä on verrannollinen reaktionopeuteen.

Asetofenoni saavuttaa maksimikonversion 15 bar paineessa tehdyissä kokeissa, noin 78 %. 5 bar reaktiopaineessa suoritetuissa kokeissa saavutettiin maksimissaan 50 % konversio. Lopputuotetta, etyylibentseeniä, syntyy kullakin paineen arvolla todella vähän. Syy tähän on lyhyt reaktioaika lähtöaineen konsentraatioon nähden. Asetofenoni ei saavuta tässä reaktioajassa tarpeeksi korkeaa konversiota, jotta lopputuotetta lähtisi merkittävästi muodostumaan.



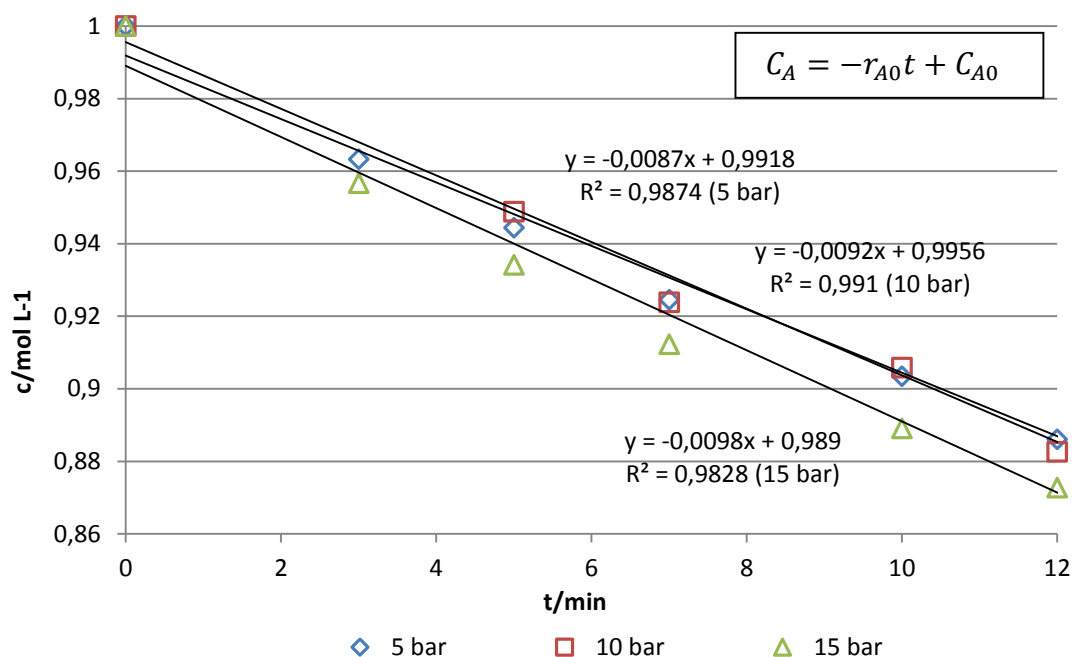
Kuva 35. Vedyn paineen vaikutus fenyylietanolin muodostumiseen hydrausreaktiossa.



Kuva 36. Vedyn paineen vaikutus etylibentseenin muodostumiseen hydrausreaktiossa.

Eri vedyn paineissa suoritettujen kokeiden perusteella määritettiin asetofenonin hydrausreaktiolle kertaluku vedyn paineen suhteen alkunopeuden menetelmällä.

Sovitettiin kuvaajat yhtälön 33 tavoin osoittamaan reaktion kulumista vedyn paineen suhteen reaktion alussa. Reaktioiden alkunopeuksien - r_{A0} arvot luetaan sovitesuorien kulmakertoimista. Eri vedyn paineen arvoilla suoritettujen reaktioiden alkunopeuksien sovitesuorien yhtälöt on esiteltynä kuvassa 37.



Kuva 37. Reaktiionopeuksien sovitesuorat lähtöaineen suhteen.

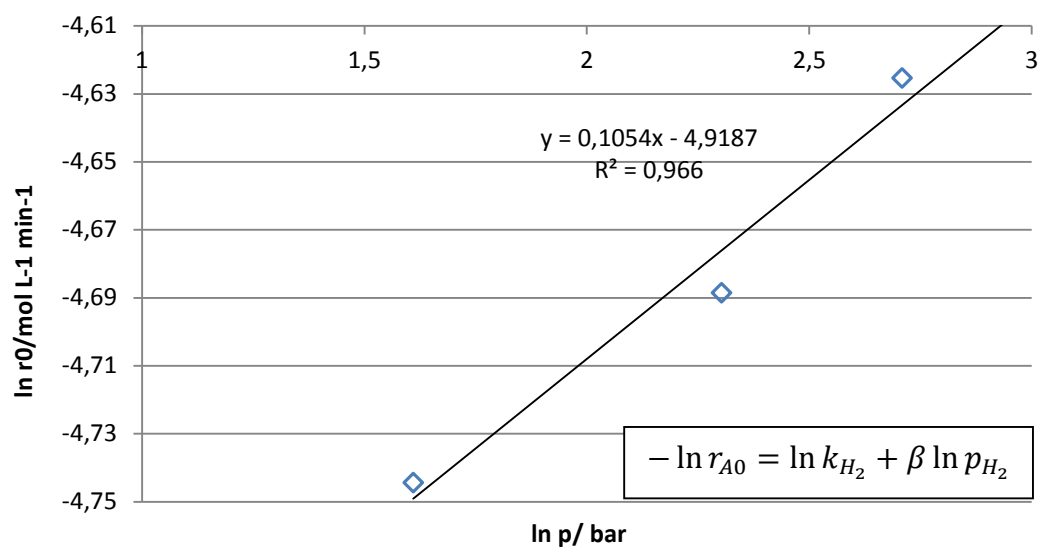
Kertaluku katalyytin määrän suhteen ratkaistiin johtamalla yhtälöitä 34 ja 35. Kun tiedetään, että reaktiossa muuttujat pidettiin vakiona vedyn painetta muutettaessa, pätevät tällöin yhtälöt 44 ja 45

$$-r_{A0} = k_{H_2} \cdot p_{H_2}^{\beta} \quad (44)$$

$$-\ln r_{A0} = \ln k_{H_2} + \beta \ln p_{H_2} \quad (45)$$

Vedyn paineen voi olettaa olevan verrannollinen liuenneen vedyn määrään ja edelleen verrannollinen vedyn konsentraatioon katalyytin pinnalla. Vedyn painetta voidaan näin ollen käyttää konsentraation määreenä.

Kuvassa 37 määritetyt alkunopeuden arvot sovitetttiin suoralle yhtälön 45 mukaisesti, jolloin muodostuvan suoran kulmakertoimesta on nähtävissä reaktion kertaluku β vedyn paineen suhteen. Sovitesuora on esiteltynä kuvassa 38.



Kuva 38. Sovitesuora vedyn kortaluvun määrittämiksi.

Reaktion kortaluvuksi vedyn paineen suhteen saatiin suoralta $\beta=0,105$

6 Yhteenveto

Tässä diplomityössä tarkasteltiin kolmifaasisysteemissä tapahtuvaa hydrausta. Kirjallisuuososassa keskityttiin yleisesti hiili-hiili- ja hiili-happi-kaksoissidosten hydraukseen heterogeenisellä katalyytillä. Hydrauksen osalta keskityttiin erityisesti mallireaktiona tyypillisesti käytettävään asetofenonin selektiiviseen hydraukseen ja reaktion kinetiikkaan. Näiden lisäksi kirjallisuuososassa tarkasteltiin hydrausreaktioissa käytettäviä katalyyttejä ja niiden karakterisointia sekä hydrauskokeissa käytettäviä suuren skaalan reaktoreita.

Tutkimusosassa suoritettiin kinetiikkasarja asetofenonin hydraukselle panosreaktorissa kaupallisella Pd/C-katalyytillä etanoliliuoksessa. Samanaikaisesti tarkasteltiin hydrausreaktioissa käytetyn reaktorin toimintaa ja käytettävyyttä hydrausreaktioissa. Kinetiikkakokeet suoritettiin tehden kokeita eri reaktioparametreilla, joita olivat: katalyytin massa, sekoitusnopeus, lähtöaineen konsentraatio, lämpötila ja vedyn paine. Katalyytin määrää ja sekoitusnopeutta tutkittiin määrittäessä ulkoisen aineensiirron vaikutusta hydrauskokeissa. Muita parametreja tutkittiin reaktiokinetiikan määrittämiseen.

Asetofenonin hydrausreaktion nopeuden todettiin olevan riippuvainen lähtöaineen ja vedyn konsentraatiosta sekä katalyytin määrästä. Lämpötilalla todettiin myös olevan vaikutus hydrausreaktioon.

Asetofenonin hydrausreaktiolle määritettiin reaktion kortaluvut katalyytin määrän, lähtöaineen konsentraation ja vedyn paineen suhteen. Kortaluvut määritettiin alkunopeuden menetelmällä, jossa reaktion nopeutta tarkastellaan aivan reaktion alussa. Tällöin lähtöaineen kulumisesta johtuva konsentraation muutos suhteessa reaktioaikaan on vielä lineaarinen. Reaktion kortaluvuksi katalyytin määrän suhteen saatiin $\gamma=1,49$, lähtöaineen konsentraation suhteen $\alpha=0,28$ ja vedyn paineen suhteen $\beta=0,105$. Katalyytin määrällä näyttää tulosten pohjalta olevan merkittävä vaikutus hydrausreaktion nopeuteen. Tosin ei voi olla täysin varma onko kortaluku lähempänä

yhtä vai kahta. Tämän määrittämiseksi kokeita tulisi toistaa, jotta mittausvirheiden mahdollisuus voitaisiin poistaa.

Hydrausreaktion kertalukujen lisäksi määritettiin lämpötilakokeiden avulla reaktiolle näennäinen aktivoitumisenergian arvoa. Näennäisen aktivoitumisenergian arvo jäi alhaiseksi ($11,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) mikä viittaisi ulkoisen diffuusion rajoittavan reaktiota korkeimmilla lähtöaineen konsentraatioilla ja lämpötiloilla.

Eri katalyytin määrillä suoritetuissa hydrauskokeissa havaittiin katalyytin määrän kaksinkertaistuksessa, että hydrausreaktion nopeus jopa 2,5-kertaistui. Syy ilmiöön ei oletettavimmin johdu aineensiirron rajoittamisesta reaktiossa, vaan mahdollisesti katalyytin deaktivoitumisesta.

Deaktivoituminen saattaa johtua lähtöaineen tai jonkin muun yhdisteen oligomerisoinnista katalyytin pinnalla, vieden näin katalyytiltä aktiivisia kohtia. Deaktivoitumisen syytä olisi voitu tutkia lisää, esimerkiksi lisäämällä hydrausreaktioon aina yhtä mahdollista tuotetta tietty määrä jo reaktion alussa ja tutkimalla sen vaikutusta reaktionopeuteen. Toinen mahdollinen syy katalyytin deaktivoitumiseen voi olla monomeeristen Pd-metallien agglomeroituminen, joka vaikuttaa katalyytin aktiiviseen pinta-alaan alentavasti. Tämä voitaisiin todentaa tutkimalla katalyyttipartikkelein kokoa ennen ja jälkeen hydrausreaktion esimerkiksi TEM:llä.

Korkeimmilla lämpötilan arvoilla suoritetuissa hydrauskokeissa oli myös viitteitä katalyyttisestä deaktivoitumisesta. Reaktionopeudet selvästi laskivat korkeimmilla lämpötilan arvoilla ($50\text{--}60 \text{ }^{\circ}\text{C}$), jolloin lopputuotetta, etyylibentseeniä, muodostui korkeimmilla lämpötiloilla tutkitussa reaktioajassa selkeästi vähemmän kuin matalilla lämpötilan arvoilla ($30\text{--}40 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Tämän ilmiön voisi selittää katalyytin deaktivoituminen korkeilla lämpötilan arvoilla.

Asetofenonin hydrauskokeita eri reaktioparametreilla olisi pitänyt toistaa useampia kertoja ja koesarjoista olisi voinut tehdä laajemmat. Näin olisi saatu luotettavampia tuloksia laajemmalla skaalalla. Reaktiomekanistisesti olisi ollut kiinnostavaa nähdä, olisiko asetofenonin fenyyli-ryhmä alkanut pelkistymään korkeammassa paineessa tai

lämpötilassa. Lisäksi kokeita olisi voinut suorittaa toisella katalyytillä ja seurata, onko katalyytin vaihtamisella vaikutus tuotejakaumaan. Pieniä pitoisuuksia ($< 5\%$) muita tuotteita oli havaittavissa jo käytetyillä reaktioparametreilla mutta näiden rakenteita ei valitettavasti tässä yhteydessä voitu määrittää. Kirjallisuuden pohjalta voidaan vain spekuloida tätä.

Tutkimuksessa käytetty laitteisto ja reaktori soveltuivat hyvin hydrauskokeiden suorittamiseen. Hankaluuksia ilmeni reaktorissa olevien kuluvien osien kanssa, joiden korvaaminen osoittautui hankalaksi. Paineen ja lämpötilan säätäminen vaativat erityistä huomiota. Reaktori sekä kontrolleri olivat suunniteltu toimimaan korkeassa lämpötilassa ja paineessa, jonka seurauksena matalan paineen ja lämpötilan säätäminen vaati aikaa ja tarkkaavaisuutta. Muuten laitteisto soveltui hyvin käytettäväksi erityyppisissä hydrauskokeissa.

Lähdeluettelo

1. Kieboom, A.P.G., van Rantwijk, F., *Hydrogenation and hydrogenolysis in synthetic organic chemistry*, Delft University Press 1977, Delft.
2. Carey, F.A., Sundberg, R.J., *Advances Organic Chemistry, Part B: Reaction and Synthesis*, 5. pianos, Springer, 2007, Charlotteville.
3. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall PTR 1999, London.
4. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford University Press 2001, Oxford.
5. Bowker, M., *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press 1998, Oxford.
6. Hagen, J., *Industrial Catalysis; A Practical Approach*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, Weinheim.
7. Chen, B. et al., New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals, *Appl. Catal. A: Gen.* **280** (2005) 17- 46.
8. Marchi, A.J., et al., Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO₂ catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* **349** (2008) 100-109.
9. Blaser, H.-U. et al., Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments, *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 103-151.
10. Wiberg, K. B., et al., Heat of Hydrogenation of a Cis Imine. An Experimental and Theoretical Study, *J. Am. Chem. SOC.* **115** (1993) 3527-3532.
11. Finke, R.G., Widegren, J.A., A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **191** (2003) 187- 207.
12. Krzysztof, R., et al., Exceedingly Mild, Selective and Stereospecific Phase-Transfer-Catalyzed Hydrogenation of Arenes, *Organometallic.*, **2** (1983) 1055-1057.
13. Dyson, P.J., Arene hydrogenation by homogeneous catalysts: fact or fiction?, *Dalton Trans.* (2003) 2964-2974.

14. Molnár Á. et al., Hydrogenation of carbon- carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **173** (2001) 185- 221.
15. Murzin, D.Y., et al., Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogenous catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* **292** (2005) 1-49.
16. Sheldon, R.A., Arends, I., Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2007, Weinheim.
17. Osborn, J. A. et.al., The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogeno- rhodium(1) and Some Reactions thereof including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their Derivatives, *J. Chem. SOC. (A)* (1966) 1711-1732.
18. Noyori, R., Ohkuma, T., Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 40-73.
19. Wang, Yu. et. al., Tuning enantioselectivity in asymmetric hydrogenation of acetophenone and its derivatives via confinement effect over free-standing mesoporous palladium network catalyst, *J. Catal.* **313** (2014) 113- 126.
20. Perosa, A. et al., Multiphase heterogeneous catalytic enantioselective hydrogenation of acetophenone over cinchona-modified Pt/C, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **180** (2002) 169- 175.
21. Baiker, A. et al., Inversion of enantioselectivity in the platinum-catalyzed hydrogenation of substituted acetophenones, *J. Catal.* **222** (2004) 117- 128.
22. Baiker, A. et al., Enantioselective hydrogenation of aromatic ketones: structural effects, *J. Catal.* **218** (2003) 453- 456.
23. Mäki-Arvela, P. et al., Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **292** (2005) 1- 49.
24. Fadoni, M., Lucarelli, L., Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **120 Part A** (1999) 177- 225.
25. Marchi, A.J. et al., Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent, *Appl. Catal. A: Gen.* **475** (2014) 282-291.

26. Černevý, L., et al., Hydrogenation and hydrogenolysis of acetophenone, *Collect. Czech.Chem.Comm.* **68** (2003) 1969-1984.
27. Chaudhari, R.V., et al., Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives, *Appl. Catal. A: Gen.* **193** (2000) 71-86.
28. Court, J., et al., Selective hydrogenation of acetophenone on chromium promoted Raney nickel catalysts. III. The influence of the nature of the solvent, *Appl. Catal. A: Gen.* **161** (1997) 191-197.
29. Chen, C-S., Chen, H-W., Enhanced selectivity and formation of ethylbenzene for acetophenone hydrogenation by adsorbed oxygen on Pd/SiO₂, *Appl. Catal. A: Gen.* **260** (2004) 207-213.
30. Baiker, A., et al., Efficient Solvent-Free Hydrogenation of Ketones over Flame-Prepared Bimetallic Pt-Pd/ZrO₂ catalysts, *ChemSusChem* **5** (2012) 1190-1194.
31. Drelinkiewicz, A., et al., Acetophenone hydrogenation on polymer-palladium catalysts. The effect of polymer matrix, *Catal. Lett* **94** (2004) 143-156.
32. Ferretti, O.A., et al., Hydrogenation of aromatic ketones with Pt- and Sn-modified Pt catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **269** (2004) 215-223.
33. Baiker, A., et al., Tuning the support acidity of flame-made Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for chemoselective hydrogenation, *J. Catal.* **281** (2011) 352- 360.
34. Baiker, A., et al., Fine tuning the surface acid/base properties of single step flame-made Pt/alumina, *Appl. Catal. A: Gen.* **374** (2010) 48-57.
35. Sumner, C, Jr., Burchett, W., Developments in the Pd Catalyzed Hydrogenation of Oxygenated Organic Compounds, *Top. Catal.* **55** (2012) 480-485.
36. van Leeuwen, P.W.N.M., et al., NHC-stabilized ruthenium nanoparticles as new catalysts for the hydrogenation of aromatics, *Catal. Sci. Technol.*, **3** (2013) 99-105.
37. Lenarda, M., et al., Liquid phase acetophenone hydrogenation on Ru/Cr/B catalysts supported on silica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **188** (2002) 133- 139.
38. Ipatieff, V.N., Corson, B.B., Hydrogenation of Acetophenone to Cyclohexylmethylcarbinol in the Presence of Solvent, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 3292- 3292.

39. Freifelder, M., et al., Catalytic Hydrogenation of Acetophenone, *J. Pharm. Sci.* **53** (1964) 967.
40. Tungler, A., et al., Enantioselective hydrogenation of acetophenone in the presence of S-proline, *J. Mol. Catal* **67** (1991) 277-282.
41. Casella, M.L., et al., Study of the racemic and enantioselective hydrogenation of acetophenone and 3,4-dimethoxyacetophenone using platinum-based organotin catalysts, *Catal. Today* **107- 108** (2005) 266- 272.
42. Ferretti, O.A., et al., New approach toward the synthesis of asymmetric heterogeneous catalysts for hydrogenation reactions, *J. Catal.* **226** (2004) 457- 461.
43. Baiker, A., et al., Enantioselective hydrogenation of aromatic ketones: structural effects, *J. Catal.* **218** (2003) 453- 456.
44. Zhao, F., et al., (*R,R*)-DPEN-modified Ru/ γ -Al₂O₃-An efficient heterogenous catalyst for enantioselective hydrogenation of acetophenone, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **278** (2007) 6-11.
45. Xiong, W., et al., Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by (*1S, 2S*)-DPEN-modified Ru-PPh₃/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Tetrahedron: Asym.* **19** (2008)1397-1401.
46. Chen, H., et al., Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Cinchona- and Phosphine-Modified Iridium Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 9240-9244.
47. Laidler, K.J., *Chemical Kinetics*, Prentice Hall PTR 1987, London.
48. Davis, M. E., Davis, R.J., *Fundamental of Chemical Reaction Engineering*, The McGraw-Hill Companies Inc. 2003, New York.
49. Thomas, J.M., Thomas, W.J., *Principles and Practise of Heterogenous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH 1997, Weinheim.
50. Vannice, M. A., et al., Kinetics of Liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts- a review, *Appl. Catal. A: Gen.* **213** (2001) 1-24.
51. Madon, R.J., Boudart, M., Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21** (1981) 438-447.

52. Boudart, M., Chambers, R.P., Lack of dependence of conversion on flow rate in catalytic studies, *J. Catal.*, **6** (1966) 141-145.
53. Thiele, E.W., Relation between Catalytic Activity and Size of Particle, *Ind. Eng. Chem.* **31** (1939) 916-920.
54. Murzin, D., Salmi, T., *Catalytic kinetics*, Elsevier Science Publishers B.V. 2005, Amsterdam. Thiele, E.W., Relation between Catalytic Activity and Size of Particle, *Ind. Eng. Chem.* **31** (1939) 916-920.
55. Vannice, M.A., Mukherjee, S., Solvent effects in liquid-phase reactions II. Kinetic modeling for citral hydrogenation, *J. Catal.*, **243**(2006) 131-148.
56. Anonymi, Parr Instrument Company,
<http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/options-accessories/gas-entrainment-impellers/>, 15.3.2015.
57. Marchi, A. J., et al., Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon, *Appl. Catal. A: Gen.* **394** (2011) 228-238.
58. Thakar, N., et al., Evaluation of deactivation mechanisms of Pd-catalyzed hydrogenation of 4-isobutylacetophenone, *J. Catal.* **248** (2007) 249- 257.
59. Thakar, N., et al., Modelling kinetics and deactivation for the selective hydrogenation of an aromatic ketone over Pd/SiO₂, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 5322-5329.
60. Chorkendorff, I., Niewantsverdriet, J.W., *Concept of modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA 2003, Weinheim.
61. Augustine, R.L., *Heterogeneous catalytic for the synthetic chemist*, Marcel Dekker Inc. 1995, New York.

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön kemian laboratoriossa vuosien 2014–2015 aikana. Haluan kiittää lehtori TkT Esa Toukoniittyä mielenkiintoisesta aiheesta ja ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää kemian laboratorion henkilökuntaa käytännön avusta ja tuesta työn aikana.

Kiitos myös Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulusta valvojalleni professori Juha Lehtosella neuvoista ja ohjauksesta, jota olen saanut niin diplomityöni kohdalla.

Lopuksi haluan vielä kiittää perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua opintojeni aikana.

Jenni Merjankari

Helsingissä 12.5.2015